COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 JUIN 1894,

PRÉSIDENCE DE M. LŒWY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Ministre de l'Instruction publique adresse une ampliation du Décret par lequel M. le Président de la République approuve l'élection, faite par l'Académie, de M. *Laussedat*, pour remplir la place d'Académicien libre laissée vacante par le décès de M. le général *Favé*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. Laussedat prend place parmi ses Confrères.

MINÉRALOGIE. — *Sur la composition de l'apophyllite;* par M. C. **Friedel.**

« Dans la séance du 12 février 1894, M. Gentil a communiqué à l'Académie [1] une analyse qu'il a faite de l'apophyllite découverte à Bou Serdoun, près de Collo (Algérie), par M. J. Curie. Il y signalait l'absence du fluor, élément que, depuis Berzélius, on avait considéré comme entrant dans la composition de ce minéral. On pouvait être tenté de le regarder comme en faisant partie d'une manière essentielle, d'autant plus que la quantité qu'en indiquent certaines analyses, si faible qu'elle soit, correspond à la proportion de potassium qu'on y trouve. En y admettant que ce dernier y fût contenu sous la forme de fluorure, on pourrait construire pour le minéral une formule acceptable puisqu'elle serait analogue à celles de la sodalite, de la noséane et de la cancrinite, que l'on peut représenter, ainsi que l'ont fait voir les recherches synthétiques que nous avons faites, mon fils Georges et moi, par 3 molécules d'un silicate d'alumine et d'alcali, uni à 1 ou 2 molécules d'un sel alcalin.

» Si certaines apophyllites ne renfermaient pas de fluor, il fallait renoncer à cette manière de voir. Il m'a donc semblé utile de vérifier le fait annoncé par M. Gentil, et la façon la plus simple de le faire était de calciner le minéral dans un tube d'essai et de s'assurer s'il ne donnait pas, dans ces conditions, une eau acide. C'est ce qui devait avoir lieu s'il renfermait du fluor, et c'est d'ailleurs ce que tous les traités de Minéralogie indiquent comme un des caractères de l'apophyllite.

» A mon grand étonnement, au lieu de voir rougir le papier de tournesol introduit dans le tube, je l'ai vu fortement bleuir, pendant la calcination du minéral de Collo dont j'avais une bonne quantité à ma disposition, grâce à la libéralité de M. Gentil. En même temps j'ai senti une odeur ammoniacale prononcée, légèrement pyridique.

» J'ai pu constater tout de suite que l'eau condensée dans le tube donnait avec le chlorure de platine un chloroplatinate en petits octaèdres, sans action sur la lumière polarisée.

» L'apophyllite de Bou Serdoun n'est pas la seule à donner cette réaction ; j'ai pu la produire avec des échantillons provenant d'Andréasberg (Hartz), de Guanajuato (Mexique), du Groenland, de la Nouvelle-Écosse, d'Utö (Suède) qui l'ont présentée d'une manière très marquée.

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 369.

La belle apophyllite de Poonah (Inde) ne réagit, par contre, que très faiblement sur le papier de tournesol à la calcination.

» Il restait à déterminer la proportion de l'ammoniaque contenue dans le minéral et à s'assurer que le gaz alcalin dégagé était bien de l'ammoniaque, comme il paraissait certain de premier abord.

» J'ai voulu commencer par vérifier si toute l'ammoniaque était dégagée par la calcination. Pour cela, j'ai chauffé sur une grille à analyse 6gr,331 d'apophyllite de Boun Serdoun en fragments, dans un tube en verre de Bohême fermé par un bout et en communication par l'autre avec un appareil à trois boules renfermant de l'acide chlorhydrique.

» Après avoir chauffé le tube au rouge sombre pendant un temps suffisant, j'ai transformé le chlorhydrate d'ammoniaque en chloroplatinate et obtenu 0gr,1114 de ce sel. Le résidu de la calcination a été ensuite porté et maintenu pendant quelque temps à l'ébullition avec de la soude dans un petit ballon en communication avec un appareil propre à condenser l'ammoniaque, et cette opération a encore fourni 0gr,0695 de chloroplatinate; les deux nombres ensemble correspondent à 0,22 pour 100 d'ammoniaque.

» Toute l'ammoniaque ne s'était donc pas dégagée à la calcination. Comme il n'était pas sûr que la soude eût attaqué complètement le minéral, on a dosé directement l'ammoniaque totale en traitant 1gr,6617 de la substance finement pulvérisée, dans un petit ballon, par l'acide sulfurique étendu; puis on a chassé l'ammoniaque par ébullition avec un excès de soude en la recueillant dans l'acide chlorhydrique. On a obtenu ainsi 0gr,082 de chloroplatinate d'ammoniaque, ce qui correspond à 0,37 pour 100 d'ammoniaque. En calcinant ce chloroplatinate, on a trouvé qu'il restait 0gr,0368 de platine, ce qui correspond à 0,38 pour 100 d'ammoniaque. La presque identité des nombres trouvés prouve que c'est bien de l'ammoniaque qui était contenue dans le chloroplatinate.

» On a traité de même 0gr,9249 d'apophyllite de Guanajuato, et l'on a obtenu 0gr,0612 de chloroplatinate, ce qui correspond à 0,5 pour 100 d'ammoniaque. Le minéral de Poonah en a donné, comme l'on pouvait s'y attendre, une proportion beaucoup moindre : 1gr,2675 ont fourni 0gr,0108 de chloroplatinate, c'est-à-dire 0,065 pour 100 d'ammoniaque.

» M. Pisani, ayant examiné, au point de vue de la réaction alcaline, les échantillons d'apophyllite qu'il avait à sa disposition, a trouvé que ceux d'Andréasberg (variété rose), de Cziklova et d'Orawitza (Banat), de Patterson, de Bergen-Hill et de Westchester (États-Unis) et du Mexique la donnaient, que ceux d'Écosse, de Chester C°, et la variété albine

(sur phonolithe) n'avaient aucune action marquée, ni acide, ni alcaline, sur le papier de tournesol, et enfin qu'un seul échantillon provenant de Feroe donnait une eau acide.

» M. Pisani a bien voulu me remettre cet échantillon afin que je pusse l'examiner plus complètement. J'ai d'abord constaté l'exactitude de son observation et j'ai pu reconnaître qu'un autre échantillon de la même localité, appartenant à la collection de l'École des Mines, donnait, lui aussi, une eau acide.

» Après le résultat négatif que m'avait donné, au point de vue du fluor, la calcination de l'apophyllite de Bou Serdoun, j'ai essayé de chercher cet élément par une expérience plus décisive en employant le procédé de Wöhler, c'est-à-dire le dégagement du fluor à l'état de fluorure de silicium. M. Gentil s'était déjà servi de ce procédé, avec les modifications que lui a fait subir M. Ad. Carnot. Je me suis contenté d'attaquer le minéral réduit en poudre fine par l'acide sulfurique concentré dans un petit ballon bien sec communiquant par un tube débouchant sous une couche de mercure avec un autre petit ballon renfermant de l'eau. Un courant d'air lent, produit par aspiration, était destiné à faciliter le dégagement du fluorure de silicium.

» Dans ces conditions l'apophyllite de Bou Serdoun n'a pas communiqué à l'eau du deuxième ballon la moindre trace d'acidité; elle ne renferme donc ni fluor, ni élément halogène pouvant le remplacer.

» Quant au minéral de Feroe, $1^{gr},763$ ayant été traité de même a donné à l'eau une très légère acidité; mais une trace d'ammoniaque a suffi pour rendre l'eau alcaline. Il n'y avait du reste pas du tout de silice déposée.

» Dans une deuxième expérience faite avec $3^{gr},996$ de matière, on a trouvé que l'eau n'était pas même acide et que $\frac{1}{20}$ de centimètre cube d'eau de chaux suffisait pour la rendre fortement alcaline à la phtaléine.

» On a, d'autre part, calciné dans une petite cornue formée d'un tube en verre dur étiré et recourbé $2^{gr},7235$ du même minéral; l'eau recueillie après calcination jusqu'au rouge était légèrement acide; néanmoins on a pu constater qu'elle renfermait une très petite quantité d'ammoniaque. On a donc distillé avec la soude la matière ($1^{gr},763$) traitée par l'acide sulfurique pour la recherche du fluor, et l'on a obtenu $0^{gr},0077$ de chloroplatinate d'ammoniaque, ce qui correspond à 0,033 pour 100 d'ammoniaque.

» Ainsi, même cette variété, qui donne par calcination une eau acide, renferme de l'ammoniaque, et l'on peut conclure de ces expériences que

l'apophyllite en contient des quantités variant de 0,03 à 0,5 pour 100.

» Sous quelle forme y est-elle contenue? Il est probable qu'elle y entre de la même manière que la potasse; mais la quantité en est si faible qu'il serait bien difficile de constater si elle remplace ou non une partie de cet alcali.

» Quant à l'acide qui l'accompagne dans l'apophyllite de Feroe, il est, lui aussi, en si faible quantité qu'il a été difficile de déterminer d'une manière certaine sa nature. La réaction si sensible de la diphénylamine en présence de l'acide sulfurique, essayée sans résultat, permet de conclure à l'absence de l'acide azotique. Une recherche directe n'a pas donné non plus d'acide sulfurique, d'acide phosphorique ni d'acide borique. On a obtenu avec l'azotate d'argent un léger louche, qui permet de conclure à la présence probable d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique. Quant au fluor, non seulement on ne l'a pas trouvé lorsqu'on a cherché à le dégager à l'état de fluorure de silicium, mais dans les calcinations qui ont été faites, les tubes dans lesquels l'eau s'était condensée n'ont jamais montré trace d'un dépôt siliceux.

» On est donc en droit de conclure à l'absence du fluor, au moins dans les échantillons qui ont été examinés à ce point de vue, et outre le minéral de Collo et celui de Feroe, on a fait la même recherche avec le même résultat sur celui d'Utö dans lequel Berzélius avait pour la première fois signalé la présence du fluor, et sur celui d'Andréasberg analysé par M. Rammelsberg. Comment accorder les résultats des expériences rapportées ci-dessus avec les analyses de savants aussi illustres et aussi habiles expérimentateurs?

» Si l'on se reporte au Mémoire dans lequel Berzélius a annoncé la présence du fluor dans l'apophyllite [1], on voit qu'il y rend compte de l'action de l'ammoniaque sur le fluosilicate de calcium obtenu en dissolvant du fluorure de calcium mélangé de silice dans l'acide chlorhydrique étendu à froid.

» En ajoutant du chlorure de calcium, puis de l'ammoniaque caustique, il obtint un précipité qui donna à l'analyse pour la silice, la chaux et le fluor des nombres tels, dit Berzélius, que « le tout, qui est plus vraisemblablement une combinaison, un véritable fluosilicate qu'un simple » mélange, forme un composé renfermant un atome de bisilicate de calcium » pour trois (demi-) atomes de fluorure de calcium. C'est la même combi-

---

[1] *Poggendorff's Annalen*, t. I, p. 204; 1824.

» naison qu'on obtient lorsqu'on dissout l'apophyllite dans l'acide azotique
» ou chlorhydrique froids et qu'on précipite par l'ammoniaque, combi-
» naison qui a été considérée comme de l'alumine par beaucoup de chi-
» mistes ».

» M. Rammelsberg ([1]), s'occupant de l'analyse de l'apophyllite, rappelle cette observation de Berzélius auquel l'apophyllite d'Utö avait donné 4,82 pour 100 de la combinaison $2SiO^2CaO.3CaFl^2$ et dit que lui-même a obtenu, avec le minéral de la même localité, seulement 0,75 et 2,32 pour 100 et avec celui d'Andréasberg 3,43 et 4,01 pour 100, ce qui correspond pour le fluor à

Utö................	1,54 (Berz);	0,24 (R);	0,74 (R)
Andréasberg........	1,09 (R) et	1,28 (R)	

» Il ajoute que la méthode de Wöhler pour le dosage du fluor ne lui a donné pour le minéral d'Utö que 0,46 pour 100 et encore moins dans une autre expérience. Il attribue, et avec raison, semble-t-il, ces divergences aux méthodes d'analyse.

» Enfin M. Reakirt ([2]) a analysé une apophyllite de Fundy Bay (Nouvelle-Écosse) et y a trouvé 1,79 et 1,63 de fluor dans deux analyses. Le fluor a été dosé, à l'état de fluorure de calcium, après que, la matière ayant été attaquée par fusion avec le carbonate de sodium et reprise par l'eau, on eut, dans la liqueur filtrée, précipité la silice par le carbonate d'ammoniaque. Dans la liqueur séparée de la silice, on a précipité par le chlorure de calcium un mélange de carbonate et de fluorure de calcium que l'on a calciné, et repris ensuite par l'acide acétique étendu.

» Aucun des procédés décrits ne me semble donner une certitude absolue de la présence du fluor. Celle-ci n'a été démontrée par aucune expérience directe et l'élément a été dosé sous la forme de précipités qui pouvaient renfermer autre chose que ce qu'on y supposait et qui, dans les conditions indiquées, ne présentaient aucune garantie de pureté.

» En particulier, la méthode d'analyse appliquée par M. Reakirt est visiblement incorrecte, puisqu'elle suppose que toute la silice est restée dans la portion insoluble dans l'eau, ou précipitée par le carbonate d'ammoniaque. Il devait en rester dans la solution dans laquelle on a cru précipiter le fluor par le chlorure de calcium et le précipité renferme des

---

([1]) *Pogg. Ann.*, t. LXVIII, p. 506; 1828.
([2]) *American Journal of Science*, II, t. XVI, p. 84.

quantités notables de silice, ainsi qu'on pouvait le prévoir et ainsi que je m'en suis assuré en suivant la marche indiquée, sur une certaine quantité d'apophyllite de Bou Serdoun qui ne renferme, comme on sait, pas de fluor.

» Je crois pouvoir conclure de là et des expériences rapportées plus haut que l'apophyllite, au moins pour les échantillons examinés, ne renferme pas de fluor, ou tout au plus des quantités telles qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte dans l'établissement de sa formule chimique, pas plus que des autres traces d'acides qu'elle peut renfermer, et qu'elle renferme, par contre, de l'ammoniaque en quantité variable.

» Quant à la formule du minéral, il semble difficile d'en trouver une qui soit satisfaisante.

» Les analyses, quoique suffisamment concordantes pour la silice, la chaux et la potasse, ne conduiseut pas à des rapports simples. On les représenterait assez bien par les rapports $4Si^2O^7CaH^4 + KOH$, qui exigent $SiO^2 = 53,09$; $CaO = 24,77$; $K^2O = 5,19$; $H^2O = 16,92$; mais cette formule ne semble guère admissible. Celle qui en ferait simplement un disilicate hydraté de calcium avec remplacement d'une partie du calcium par du potassium exigerait plus de silice que n'en donnent les analyses; en outre, la constance de la proportion de potassium ne permet guère non plus de l'admettre.

» D'autres expériences sont encore nécessaires pour trancher la question. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Membre pour la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de feu M. *Brown-Sequard*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 59,

M. d'Arsonval	obtient	20 suffrages,
M. Ollier	»	18 »
M. Richet	»	9 »
M. Dastre	»	8 »
M. François-Franck	»	4 »

Aucun candidat n'ayant réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un second tour de scrutin.

Au second tour de scrutin, le nombre des votants étant 60,

M. d'Arsonval	obtient	31	suffrages,
M. Ollier	»	23	»
M. Richet	»	3	»
M. Dastre	»	2	»
M. François-Franck	»	1	»

M. d'Arsonval, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les concours de 1894.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

Prix Saintour. — MM. Bertrand, Berthelot, Fizeau, Daubrée, Lœwy réunissent la majorité des suffrages. Les membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Marey et Hermite.

Prix Alberto-Levi. — MM. Bouchard, Potain, Verneuil, Guyon, Duclaux réunissent la majorité des suffrages. Les membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Marey et Pasteur.

Commission chargée de présenter une question pour le *Grand prix des Sciences mathématiques* (Prix du Budget) à décerner en 1896. — MM. Hermite, Poincaré, Darboux, Jordan, Picard réunissent la majorité des suffrages. Les membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Bertrand et Appell.

Commission chargée de présenter une question pour le *Prix Fourneyron* à décerner en 1897. — MM. Lévy, Sarrau, Boussinesq, Léauté, Resal réunissent la majorité des suffrages. Les membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Deprez et Haton de la Goupillière.

Commission chargée de présenter une question pour le *Prix Bordin*, à décerner en 1896. — MM. Poincaré, Hermite, Darboux, Picard, Bertrand réunissent la majorité des suffrages. Les membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Jordan et Appell.

RAPPORTS.

HYDRODYNAMIQUE. — *Rapport sur un Mémoire de M.* Bazin, *intitulé : « Expériences sur la contraction des veines liquides et sur la distribution des vitesses à leur intérieur »*.

(Commissaires : MM. Resal, Maurice Lévy, Sarrau; Boussinesq, rapporteur.)

« I. Malgré les nombreuses expériences faites depuis le XVII[e] siècle sur l'écoulement des veines liquides par les orifices, d'importantes circonstances de ce phénomène restaient encore ignorées, ou assez imparfaitement connues pour donner lieu aux hypothèses les plus inexactes. Ces expériences avaient porté, en effet, successivement, sur la vitesse que possède la veine après la convergence rapide de ses filets à la sortie, sur cette convergence même, constituant le phénomène de la *contraction*, enfin sur le volume fluide débité, dont on déduit, en divisant par l'aire de la section, dite *contractée*, à laquelle se termine la convergence rapide, la vitesse moyenne du fluide à travers cette section.

» Mais on n'avait jusqu'ici aucune donnée expérimentale, tant soit peu précise, sur les pressions exercées à l'intérieur de la veine, ni, par suite, sur les vitesses individuelles des filets en leurs divers points et spécialement à leur sortie, c'est-à-dire à l'endroit où ils franchissent le plan de l'orifice. Une seule chose, à cet égard, était certaine, savoir : l'augmentation de la pression le long de tout chemin allant de la superficie de la veine vers son axe, normalement aux filets fluides traversés. En effet, ceux-ci, d'abord convergents, ne peuvent se dévier comme ils le font, pour devenir sensiblement parallèles, que sous l'impulsion d'une pression en excédent exercée dans les régions centrales de la veine, au voisinage du plan de l'orifice. Mais jusqu'à quel point la pression, au centre de l'orifice, se maintient-elle ainsi supérieure à celle de l'atmosphère? Est-ce seulement d'une fraction plus ou moins grande, comme $\frac{1}{2}$ par exemple, de la charge sur le centre? Ou bien conserve-t-elle à peu près toute sa valeur hydrostatique, comme aux points intérieurs de même altitude, assez éloignés de l'orifice pour que le fluide y soit en repos? Et par suite, d'après le principe de D. Bernoulli, la vitesse du filet central, au lieu de se trouver

seulement réduite dans une proportion plus ou moins notable, est-elle très sensiblement nulle à la sortie?

» C'est malheureusement la dernière opinion, d'une simplicité séduisante, qui, malgré son apparence paradoxale, avait fini par prédominer, sur la foi d'une ingénieuse expérience de Lagerjelm, connue seulement par une citation assez vague de Poncelet et Lesbros dans leurs *Expériences hydrauliques*. Et l'introduction de cette hypothèse dans une théorie partielle de la contraction, donnée par l'un de nous en 1870, avait même entraîné une difficulté extrême, pour ne pas dire l'impossibilité, d'expliquer naturellement la constitution intérieure de la veine ([1]). Or on verra ci-après que l'expérience de Lagerjelm n'avait pas été faite d'une manière précise; car, reprise avec tout le soin et les perfectionnements désirables, elle vient d'indiquer, au centre des orifices, un abaissement de la pression, non pas nul, mais, au contraire, très marqué, et mesuré par une fraction de la charge qui varie, suivant les cas, entre deux cinquièmes et un demi environ.

» Il était donc bien désirable que des observations à la fois délicates et à grande échelle fussent entreprises pour mesurer les pressions et les vitesses, en un certain nombre de points des veines liquides issues, sous d'assez fortes charges, d'orifices soit verticaux, soit horizontaux, et de formes diverses. Le Mémoire de M. Bazin, dont nous avons à rendre compte, contient précisément l'exposé d'un grand nombre de telles observations, faites à Dijon depuis 1890 jusqu'à ces mois derniers, et qui élucident de la manière la plus heureuse le problème signalé ici.

» II. L'éminent hydraulicien s'y est servi du tube Pitot-Darcy, qu'une pratique de plus de trente ans lui a rendu familier. C'est, d'ailleurs, le plus commode de nos instruments pour la mesure des vitesses qui ne sont pas très petites, et surtout le moins perturbateur du phénomène à observer, pourvu que sa forme et ses dimensions soient assez déliées. A cet effet, M. Bazin l'a réduit, pour l'étude des veines liquides et des nappes déversantes, à une lame métallique de 3^{mm} seulement d'épaisseur, dans l'in-

---

([1]) Voir les *Comptes rendus* des 3 janvier, 31 janvier et 30 mai 1870, t. LXX, p. 33, 177 et 1279, et aussi les p. 530 à 569 de l'*Essai sur la théorie des eaux courantes* (*Savants étrangers*, t. XXIII), où le n° 210 est consacré à atténuer autant que possible les difficultés en question. Ces difficultés disparaissent d'ailleurs dès qu'on tient compte de la vitesse existant réellement au centre de l'orifice (*Comptes rendus* des 28 mars, 4 avril et 11 avril 1892; t. CXIV, p. 704, 807 et 868).

térieur de laquelle aboutissent deux tubes fins, distincts sur tout leur parcours, et débouchant, l'un, à l'extrémité amont, pour y recevoir l'impulsion vive d'un filet fluide, l'autre, très peu à côté, sur une face *plane* de la lame, pour y éprouver seulement la pression latérale ou intérieure d'un filet contigu à celui-là, et dont la déviation par l'instrument est insignifiante (sauf dans le cas de très fortes vitesses). En ayant soin, d'ailleurs, d'opérer sur des veines de grande section, issues d'orifices circulaires, carrés ou rectangles dont la moindre dimension était soit de $0^m 20$, soit de $0^m 10$, M. Bazin a pu avec la plus complète netteté évaluer les pressions et les vitesses existant dans les diverses régions.

» Pour les charges h, voisines de 1^m sur le centre des orifices, qu'il a expérimentées (ce qui était bien suffisant comparativement aux hauteurs ou diamètres des orifices), il a constaté ainsi, entre autres résultats importants, une dépression de $0,41 h$, avec une vitesse corrélative de $0,64\sqrt{2gh}$, au centre des orifices circulaires horizontaux, tandis que la dépression et la vitesse étaient respectivement $0,40\,h$ et $0,63\sqrt{2gh}$ au centre de l'orifice circulaire vertical, $0,41\,h$ et $0,64\sqrt{2gh}$ au centre de l'orifice carré à bords verticaux et à contraction également complète sur tout le contour, enfin, $0,47\,h$ et $0,69\sqrt{2gh}$ au centre d'un orifice rectangulaire vertical à bases horizontales, de même largeur que le réservoir et se prolongeant extérieurement par deux joues, qui y supprimaient toute expansion latérale de la veine.

» Du reste, dans tous les orifices verticaux, le minimum de vitesse a lieu, non plus au centre même, mais un peu au-dessus, à cause de la pesanteur, qui renforce un peu les charges et les vitesses au-dessous du centre, les réduit un peu au-dessus, et amène ainsi une faible dissymétrie au détriment des vitesses dans la moitié supérieure.

» III. Un contrôle précieux des résultats précédents a été fourni par l'expérience même que Lagerjelm avait suggérée, et que M. Bazin a reproduite, sur ses orifices horizontaux, avec toute la précision possible. Elle consiste à plonger de haut en bas, dans le réservoir et suivant l'axe de l'orifice, un tube de verre ouvert aux deux bouts et gradué, puis à noter, pour chacune de ses positions, l'abaissement croissant qu'y éprouve le niveau intérieur quand, le tube s'enfonçant peu à peu, son extrémité inférieure approche de l'orifice, l'atteint et même finalement le dépasse. Non seulement cette dépression existe, contrairement à l'opinion géné-

rale, mais elle est, à cause de la concavité que prennent les filets sous le tube et de l'aspiration qui en résulte, supérieure à celle qu'accusaient les pressions mesurées par le tube Pitot-Darcy. Il a fallu, pour la rendre égale à celle-ci sur les axes des deux grands orifices de 20^{cm} et de 10^{cm} de diamètre, effiler à la lampe la partie inférieure du tube en verre, jusqu'à réduire son extrémité à une pointe de 1^{mm} seulement de diamètre.

» L'expérience ainsi faite avec soin explique d'ailleurs, de la manière la plus simple, l'erreur des premiers observateurs; car elle montre qu'il faut amener l'extrémité inférieure du tube fort près de l'orifice, jusqu'à une distance moindre que le diamètre et même que le rayon de celui-ci, pour commencer à constater un abaissement un peu appréciable du niveau intérieur.

» IV. Le Mémoire contient, comme on a vu par quelques détails donnés plus haut, une étude développée de l'écoulement par un orifice vertical rectangulaire, de même largeur que le réservoir et armé extérieurement de deux joues plates pour empêcher la dilatation latérale de la veine. Or ce sont, à notre connaissance, les premières observations précises qui aient été faites sur un tel cas, le plus important de tous au point de vue théorique; car il est le plus élémentaire, celui auquel l'analyse mathématique peut le plus complètement s'appliquer [1]. Il se confond, en effet, très sensiblement avec celui d'un orifice rectiligne indéfini et à bords parallèles, auprès duquel les mouvements, fonctions de deux coordonnées seulement, se feraient dans les plans normaux aux bords et de la même manière dans tous. Le coefficient de débit y a été trouvé égal à 0,626, c'est-à-dire supérieur d'au moins 0,02 à sa valeur pour les orifices circulaire ou carré de même hauteur.

---

[1] Ce cas a pu être, en effet, traité complètement par Kirchhoff, dans la supposition d'une charge assez forte pour que le poids du fluide en mouvement ait son influence négligeable devant celle des pressions. Il est naturel qu'alors la contraction ne se termine qu'à l'infini, où les filets deviennent rectilignes et parallèles. Or cette hypothèse, introduite dans les formules, fait décroître la pression à la sortie, le long de l'axe, un peu plus lentement qu'il n'arrive à une veine pesante ordinaire, dont le dégagement incessant à l'aval est facilité par son poids. Aussi le calcul donne-t-il seulement $0,6479\sqrt{2gh}$ pour la vitesse au centre de l'orifice, au lieu de $0,69\sqrt{2gh}$, et $\frac{\pi}{2+\pi} = 0,6110$ pour le coefficient du débit, au lieu de 0,626.

» V. Justement préoccupé d'une anomalie signalée par Poncelet et Lesbros dans la vitesse moyenne animant, à travers sa section contractée, la veine fluide issue d'un orifice carré vertical, vitesse qui serait en excédent de quelques centièmes de sa valeur sur celle de Torricelli et obligerait d'admettre vers le centre de la section des pressions un peu moindres que celle de l'atmosphère, M. Bazin montre encore que l'anomalie en question, presque insensible quand l'orifice est circulaire et pouvant atteindre 0,02 ou 0,03 pour d'autres formes, existe réellement dans les orifices verticaux, mais qu'elle disparaît dans un orifice horizontal. Il peut donc conclure qu'elle tient à la dissymétrie introduite par la pesanteur, ou aux petites inégalités relatives de charge des divers filets; en sorte qu'elle s'évanouirait dans le cas d'assez fortes charges.

» Enfin, il détermine aussi la forme précise de l'axe des veines issues d'orifices verticaux, et reconnaît qu'il passe un peu au-dessous de la parabole que décrirait un point pesant, en vertu de la vitesse due à la charge sur le centre de l'orifice; circonstance pouvant tenir, entre autres causes, à ce que la résistance de l'air doit surtout s'exercer sur la face longitudinalement convexe de la veine et accroître sa courbure.

» VI. On voit, en résumé, que le Mémoire de M. Bazin réalise, à plusieurs égards, un progrès très marqué dans nos connaissances sur la question capitale et si difficile des veines fluides. Aussi votre Commission estelle unanime à l'approuver et à vous demander d'en voter l'insertion dans le *Recueil des Savants étrangers*. C'est là qu'ont déjà paru, durant le second tiers du siècle, ou à très peu près, les mémorables expériences de Poncelet et Lesbros sur l'écoulement par les orifices verticaux et par les déversoirs, de Poiseuille sur l'écoulement le long des tubes capillaires, de Darcy sur le régime uniforme dans les tuyaux de conduite, de Darcy et de M. Bazin lui-même, sur les régimes tant uniformes que variés dans les canaux découverts : précieux ensemble de documents originaux, du premier ordre pour l'Hydrodynamique, que ne déparera nullement la nouvelle œuvre de M. Bazin.

» Les conclusions de ce Rapport sont mises aux voix et adoptées. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. le Ministre de l'Instruction publique transmet une Communication de M. *Groot*, professeur de Botanique à l'Université nationale de Bogota, relative à diverses questions de Botanique.

(Renvoi à la Section de Botanique.)

M. C. Huc soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre : « Étude sur le Magnétisme. Magnétisme théorique et Magnétisme vrai ».

(Commissaires : MM. Fizeau, Cornu.)

M. E. Granges adresse une Note relative au dégagement des gaz insalubres.

(Renvoi au Concours du Prix des Arts insalubres de la fondation Montyon.)

CORRESPONDANCE.

ACOUSTIQUE. — *Transmission des sons*. Note de M. Henri Gilbault, présentée par M. Lippmann.

« Dans une Note, que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie le 7 mai, j'indiquais une méthode pour mesurer, aux différents points qui entourent une source S, l'amplitude du mouvement des tranches d'air. J'ai fait, avec cette méthode, une série d'expériences, en me plaçant sur l'un des toits du Lycée de Toulouse, de façon à éviter les phénomènes de réflexion.

» Dans ces mesures j'ai employé : 1° comme source S un diapason et comme corps I, soumis à l'influence, un diapason de bronze : l'un et l'autre étaient situés à 50^{cm} du toit et avaient leurs branches parallèles ; 2° comme source un diapason dont l'une des branches était entourée d'un étui parfaitement clos et recouvert d'ouate, I était constitué par des membranes

de diamètres différents qu'on pouvait placer, soit dans différentes directions autour de S, soit à différentes distances dans une même direction. Cet ensemble était situé sur l'un des penchants du toit et à 2^m au-dessus de la crête. 3° Enfin S était constitué par une sphère pulsante en caoutchouc qui, dans sa vibration, restait toujours sphérique; I était, comme dans les cas précédents, constitué par des membranes.

» Quelques-uns des résultats obtenus dans ces recherches sont contenus dans le Tableau suivant :

	Amplitudes ou valeurs de y dans				
		2° expérience			
Distances x.	1re expérience.	latéralement.	normalement.	3° expérience.	Hyperbole.
cm 6	152	152	316	797	1333
20	150	150	281	388	400
100	90	75	78	82	80
400	40	19	20	21	20

qui nous montre que dans les premières expériences la loi de décroissance est loin de la loi hyperbolique

$$xy = \text{const.} \tag{1}$$

» Pour les grandes distances ces divergences peuvent être attribuées à des réflexions qui se produisent à la surface du toit, ce qui m'a engagé à faire les autres recherches.

» Dans la deuxième et troisième expérience, la décroissance suit bien la loi (1) pour les grandes distances; au voisinage de la source, au contraire, il y a une région troublée présentant des écarts avec cette loi, mais pour toutes les distances le phénomène peut être représenté par l'équation

$$y = \sqrt{\frac{x^2 + d}{x^4 + dx^2 + p}}\,\text{M}. \tag{2}$$

qui, du reste, pour les valeurs un peu grandes de x, se confond avec (1).

» Ayant la loi de propagation dans toutes les directions autour d'un diapason, on peut calculer la loi de propagation moyenne et déduire de cette quantité l'amplitude absolue de la vibration de l'air. En effet, plaçons dans l'air le diapason en question dont l'amplitude est A_0, il possède l'énergie vibratoire $\frac{A_0^2 m \Pi^2}{\tau^2}$ qu'il va céder à l'air; or, lorsque son amplitude sera nulle, c'est-à-dire qu'il aura perdu cette énergie, toute l'atmosphère en-

vironnante, jusqu'à la distance L, aura un mouvement dont nous connaissons la loi :

$$y = \sqrt{\frac{x^2+d}{x^4+dx^2+P}\,\frac{PK^2A_0^2 e^{-\frac{q}{2mV}(L-x)}}{d}},$$

K étant le rapport entre l'amplitude du diapason et celle de l'air qui est à son contact. En supposant le mouvement vibratoire régulier et exempt de remous, l'énergie vibratoire de cet air sera

$$\int_0^L \frac{8\pi^3\rho PK^2A_0^2}{\tau^2 d}\,\frac{x^4+dx^2}{x^4+dx^2+P}\,e^{-\frac{q}{mV}(L-x)}\,dx,$$

qui est égale à l'énergie perdue par le diapason. De l'égalité de ces deux quantités on déduit

$$K = \sqrt{\frac{qd}{8\pi\rho PV}},$$

et dans mes expériences

$$K = 0,0014.$$

» Je connais donc en valeur absolue l'amplitude du mouvement des tranches d'air situées au voisinage du diapason précédent, et comme je puis mesurer l'amplitude de la vibration par influence d'une membrane placée dans cette tranche, je puis étalonner cette membrane, c'est-à-dire que, placée ensuite en un point quelconque, elle indiquera l'amplitude absolue de la vibration de ce point; elle pourra devenir un *phonomètre à indications absolues*. Mais, pour que les indications de ce phonomètre soient indiscutables, j'aurai besoin d'indiquer les lois de la réception des sons, ce que j'espère faire dans une prochaine Communication. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la valeur de l'ohm théorique.* Note de M. **A. Leduc**, présentée par M. Lippmann.

« Les diverses méthodes proposées pour la détermination de l'ohm, à part la méthode d'amortissement et la méthode calorimétrique, qui présentent des difficultés spéciales, ont, après une assez longue période d'essais, fourni entre les mains d'habiles expérimentateurs, des nombres concordant au-delà du millième.

» D'après les plus récentes expériences de lord Rayleigh, de MM. Kohlrausch, Rowland, Mascart, de Nerville et Benoît, la longueur de la co-

lonne mercurielle à 0°, destinée à représenter l'ohm théorique, paraît devoir être légèrement supérieure à $106^{cm},3$.

» Ainsi que le fait remarquer M. Mascart, un certain nombre de causes d'erreur, telles que les défauts d'isolement, auraient pour effet d'affaiblir les valeurs trouvées, de sorte que les nombres les plus élevés sont aussi les plus probables.

» D'un autre côté, la méthode imaginée par M. Lippmann et appliquée sous ses yeux par M. Wuilleumier paraît à l'abri de toute critique et se recommande tout spécialement par la précision avec laquelle peuvent être effectuées les déterminations, d'ailleurs peu nombreuses, qu'elle nécessite.

» Cependant, M. Wuilleumier a obtenu le nombre 106,267, sensiblement inférieur aux précédents. Nous allons trouver l'explication de cet écart (si faible d'ailleurs que l'auteur l'a jugé insignifiant) en examinant la *correction des bouts* qui a été déterminée expérimentalement.

» La méthode consiste, comme on le sait, à produire une force électromotrice d'induction par la rotation uniforme d'un cadre dans le champ H produit au centre d'une bobine longue de 2^m et large de $0^m,30$. On équilibre cette force électromotrice au moment où elle passe par son maximum $SH\omega$, au moyen de la différence de potentiel créée par le courant inducteur I traversant une certaine résistance r ($\frac{1}{3}$ d'ohm environ); celle-ci est formée par un ruban de maillechort de section considérable et de 34^m de longueur environ.

» L'équilibre obtenu, on a

$$rI = SH\omega.$$

» Si la bobine était infiniment longue, on aurait à l'intérieur un champ uniforme $H = 4\pi nI$. On peut le représenter, en général, par $4\pi nI(1-k)$, de sorte que l'équation fondamentale devient

$$r = 4\pi nS\omega(1-k). \tag{1}$$

» On voit aisément que, pour un point donné du champ, $k = \frac{\alpha + \alpha'}{4\pi}$, si l'on désigne par α et α' les angles solides ayant leur sommet en ce point et s'appuyant sur les deux bouts de la bobine, ou, si on le préfère, sur le bout le plus rapproché de chacune des bobines par lesquelles il faudrait prolonger la bobine réelle pour la rendre infiniment longue.

» Au centre du champ $\alpha = \alpha'$. Si l'une de ces bobines complémentaires se place successivement à des distances d_1, d_2 ..., du point considéré,

suffisamment grandes vis à vis de son diamètre, on a sensiblement $\alpha d^2 =$ const., cette relation étant d'autant plus approchée que α est plus petit. Si donc on donne successivement à d les valeurs : 1^m, 3^m, 5^m, 7^m, etc., l'angle solide α variera à peu près dans le rapport de 1 à $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{25}$, $\frac{1}{49}$, etc., ainsi que le champ moyen produit à l'intérieur du cadre tournant par cette bobine complémentaire.

» En fait, après avoir déterminé la longueur l du ruban dont la résistance r entre dans la formule (1), on transporte la bobine inductrice dans une position telle qu'elle fasse suite exactement à la première, et l'on détermine la longueur l_1 du ruban telle que la différence de potentiel créée entre ses extrémités par le courant I équilibre la force électromotrice maxima produite dans le cadre tournant par le champ de la bobine dans cette nouvelle position. En l'éloignant encore de 2^m, on obtient de même une nouvelle longueur l_2. En l'éloignant encore de 2^m, c'est-à-dire en mettant son extrémité la plus voisine à 5^m du centre du cadre tournant, on aurait une longueur l_3, et ainsi de suite; mais M. Wuilleumier n'ayant trouvé dans cette dernière position aucune force électromotrice appréciable, a *considéré la correction* l_3 *comme négligeable, ainsi que les suivantes.*

» Or, la longueur l_1 du ruban correspond à la différence des actions de la bobine complémentaire indéfinie placée successivement à 1^m puis à 3^m, c'est-à-dire à la différence des angles solides α et $\frac{\alpha}{9}$, ou enfin aux $\frac{8}{9}$ de la correction $\frac{\alpha}{4\pi}$.

» De même, et plus exactement, l_2 représente $\frac{\alpha}{4\pi}\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{25}\right)$; l_3 représenterait $\frac{\alpha}{4\pi}\left(\frac{1}{25} - \frac{1}{49}\right)$, etc.

» Or on a trouvé $l_1 = 17^{cm},6$ et $l_2 = 1^{cm},45$. On aurait dû trouver $l_3 = 0^{cm},4$. En négligeant l_3, etc., on a omis en définitive $\frac{1}{25}$ environ de la correction totale. Comme $\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{25}\right)$ de celle-ci est assez bien représenté par $1^{cm},45$, on en conclut qu'il aurait fallu ajouter aux longueurs l_1 et l_3 $0^{cm},8$ environ, soit pour la somme des corrections aux deux bouts $1^{cm},6$.

» L'erreur relative commise sur la longueur totale du ruban de maillechort, et par suite sur l'ohm, est donc $\frac{1,6}{3400}$, c'est-à-dire près de $\frac{1}{2000}$.

» *L'ohm théorique doit donc être représenté, d'après ces expériences, par une colonne de mercure à* 0° *de* 1^{mmq} *de section et de* $106^{cm},32$ de longueur, au lieu de $106^{cm},267$.

» Ce résultat est en parfaite coïncidence avec la moyenne des meilleures

déterminations, et l'on voit que la méthode de M. Lippmann conduit plus simplement et plus sûrement que les autres à cette conclusion : qu'il convient d'adopter la longueur $106^{cm},3$ *comme approchée à moins de* $\frac{1}{2000}$ *près par défaut.* »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le mode de transformation du travail en énergie électrique.* Note de M. **Vaschy**, présentée par M. A. Cornu.

« Suivant une loi établie par Maxwell, l'énergie électrique localisée dans l'unité de volume d'un champ électrique a pour valeur $w = \frac{h^2}{8\pi k}$, h désignant l'intensité du champ au point où l'on considère l'unité de volume, et $\frac{1}{k}$ le pouvoir inducteur du diélectrique.

» D'autre part, dans un champ électrique stable, comme ceux que l'on étudie en Électrostatique, la surface d'un conducteur électrisé est soumise, de la part du milieu environnant, à des forces ou *tensions* normales ayant la même valeur $p = \frac{h^2}{8\pi k}$ par unité de surface.

» Ceci posé, considérons un conducteur qui se déplace dans un champ électrique, passant d'un point C à la position C' pendant un temps infiniment petit. La partie antérieure de sa surface refoule le diélectrique qui perd ainsi un volume u_1; à la partie postérieure, le conducteur cède au contraire au diélectrique un volume u_2 égal à u_1.

» Dans la région u_1, un élément dS de la surface du conducteur décrit un volume égal à $d\mathrm{S}\,dn$, dn désignant la composante normale de son déplacement. La tension normale $p\,d\mathrm{S}$ exercée par le milieu diélectrique sur cet élément produit, pendant le déplacement, un travail positif égal à $p\,d\mathrm{S}\,dn$, en même temps que l'énergie $w\,d\mathrm{S}\,dn (= p\,d\mathrm{S}\,dn)$ qui se trouvait dans le volume balayé $d\mathrm{S}\,dn$ disparaît. Par conséquent, l'énergie équivalente au travail de déplacement du conducteur dans la région u_1 est fournie *sur place* par le diélectrique. En d'autres termes, *le travail effectué par le diélectrique sur le conducteur n'est autre chose que la cession à celui-ci* (sous forme d'énergie élastique ou autre) *de l'énergie électrique localisée dans le volume abandonné par le diélectrique.*

» Dans la région u_2, au contraire, le travail $-p\,d\mathrm{S}\,dn$ effectué par le milieu diélectrique est négatif, le déplacement normal dn étant en sens inverse de la tension $p\,d\mathrm{S}$. En même temps il y a création, dans le volume

$d\mathrm{S}\,dn$ gagné sur le conducteur, d'une quantité d'énergie

$$w\,d\mathrm{S}\,dn = p\,d\mathrm{S}\,dn.$$

» Ainsi, dans la région u_2, ce sont les forces extérieures, égales et opposées aux forces électriques, qui produisent un travail positif, et *ce travail se transforme sur place en énergie électrique*.

» Pendant ces transformations *locales* d'énergie en travail et de travail en énergie, l'énergie électrique du reste du champ n'entre pas en jeu et demeure invariable. Toutefois la position de la surface équipotentielle du conducteur ayant varié, l'état électrique du champ primitif ne peut subsister; un nouvel état stable correspondant à la nouvelle position du conducteur tend à se produire. De là une perturbation dont l'effet est de modifier infiniment peu la répartition, mais non la somme de l'énergie électrique dans le reste du champ.

» Le seul cas où le déplacement du conducteur ne modifierait nullement l'état électrique du champ à l'extérieur du volume balayé par sa surface est celui où ce conducteur, au lieu de conserver une forme invariable, serait dilaté progressivement de telle sorte que sa surface vînt épouser successivement la forme des diverses surfaces équipotentielles du champ primitif : le travail mécanique correspondant au déplacement de la surface est exactement l'équivalent de l'énergie électrique disparue dans le volume balayé par cette surface (pour réaliser théoriquement ce cas, il faudrait imaginer le conducteur réduit à une pellicule mince extensible à volonté par des pressions convenablement appliquées sur la paroi intérieure).

» Le déplacement d'un corps diélectrique dans le champ produit une perturbation électrique plus complexe que celui d'un conducteur. Le travail produit par les forces extérieures se transforme encore *sur place* en une quantité équivalente $\delta\mathrm{W}$ d'énergie électrique; mais une partie $\delta'\mathrm{W}$ seulement de cette énergie reste sur place, et le complément $(\delta\mathrm{W} - \delta'\mathrm{W})$ est transmis de proche en proche au reste du champ. Le calcul montre en effet que, lorsque le nouvel état stable du champ correspondant à la nouvelle position du corps déplacé est atteint, l'accroissement $\delta'\mathrm{W}$ d'énergie dans les régions U_1 et U_2 diffère en général de $\delta\mathrm{W}$.

» De même, lorsqu'un aimant est déplacé dans un champ magnétique *créé uniquement par des aimants*, le travail des forces extérieures pendant ce déplacement est transformé *sur place* en une quantité équivalente $\delta\mathrm{W}$ d'énergie magnétique. Mais une partie $\delta'\mathrm{W}$ seulement de celle-ci sert à accroître l'énergie locale; l'excès $(\delta\mathrm{W} - \delta'\mathrm{W})$ se répartit dans le reste du

champ, comme dans le cas du déplacement d'un diélectrique. Il n'existe pas en Magnétisme un cas analogue à celui du déplacement d'un conducteur dont il a été question ci-dessus, puisque la *conductibilité magnétique* n'existe pas. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les courants alternatifs et le pont de Wheatstone.* Note de M. H. **Abraham**, présentée par M. Mascart.

« Soient $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$ les quatre branches d'un pont de Wheatstone à téléphone, où circulent des courants sinusoïdaux de fréquence n.

» Le courant du téléphone est sinusoïdal, et le carré de l'intensité maximum a, comme on sait, pour valeur

$$(1)\quad \frac{[R_1R_4 - R_2R_3 - 4\pi^2n^2(L_1L_4 - L_2L_3)]^3 + 4\pi^2n^2(L_1R_4 + L_4R_1 - L_2R_3 - L_3R_2)^2}{\Delta},$$

où Δ est une quantité positive assez complexe qui ne peut jamais s'annuler.

» Le téléphone ne restera absolument silencieux que si l'expression précédente est nulle, ce qui exige les *deux* conditions connues

$$L_1R_4 + L_4R_1 = L_2R_3 + L_3R_2,$$
$$R_1R_4 - R_2R_3 = 4\pi^2n^2(L_1L_4 - L_2L_3).$$

» Il faut donc agir sur *deux* variables pour obtenir le silence. Si l'on n'agit que sur l'un des éléments du pont; si l'on fait varier R_4, par exemple, on n'arrive pas, en général, à l'extinction, mais le son passe par un minimum d'intensité.

» Toutefois, si les conditions d'équilibre sont *à peu près* réalisées, ce minimum est à la fois très faible et très net, et il correspond à une équation qu'il est facile d'obtenir.

» Puisque le numérateur de (1) est presque nul, le minimum cherché se produit presque exactement en même temps que le minimum du numérateur. En annulant la dérivée par rapport à la variable R_4, nous obtenons la condition générale

$$R_1[R_1R_4 - R_2R_3 - 4\pi^2n^2(L_1L_4 - L_2L_3)]$$
$$+ 4\pi^2n^2L_1(L_1R_4 + L_4R_1 - L_2R_3 - L_3R_2) = 0.$$

» Toutes ces formules se simplifient lorsque le coefficient d'induction L_1 est nul.

» Faisant $L_1 = 0$ dans les conditions d'équilibre, nous trouvons

$$L_4 R_1 = L_2 R_1 + L_3 R_2, \tag{2}$$

$$R_2 R_3 - R_1 R_4 = 4\pi^2 n^2 L_2 L_3, \tag{3}$$

tandis que la condition de minimum devient

$$R_2 R_3 - R_1 R_4 = 4\pi^2 n^2 L_2 L_3. \tag{4}$$

Nous pouvons alors constater que la variable R_4 n'entre pas dans l'équation (2), et que les équations (3) et (4) sont identiques.

» Ceci nous montre, en premier lieu, que l'une des conditions d'équilibre (2) peut être réalisée *par un réglage préalable* qui demeure inaltéré lorsqu'on modifie la résistance variable R_4.

» En second lieu, nous voyons qu'il est inutile de satisfaire exactement à cette équation (2). Que le réglage préalable soit parfait ou seulement approché, c'est, en effet, la même équation qui correspond soit à l'extinction, soit au minimum de son dans le téléphone.

» Cette équation (3 ou 4) peut se mettre sous la forme

$$r = \frac{4\pi^2 L_2 L_3}{R_1} n^2,$$

en désignant par r la résistance qu'il faudrait ajouter à R_4 pour rétablir l'équilibre en courants continus.

» Si donc, *le réglage préalable* est réalisé, ou à peu près, l'équilibre en courants alternatifs diffère de l'équilibre en courants continus *par un déréglage r proportionnel au carré de la fréquence*. Si d'ailleurs les éléments du pont sont connus, *la mesure du déréglage permet de calculer la fréquence des alternances*.

» Je me suis proposé, en particulier, de contrôler expérimentalement ces deux propositions pour des fréquences élevées.

» L'alternateur dont je me sers fournit jusqu'à 6000 alternances par seconde. Devant un aimant de téléphone Ader garni de ses bobines, défilent très rapidement des petits barreaux de fer dont le passage induit une force électromotrice périodique dans les bobines fixes. Les barreaux, au nombre de 40, sont fixés par leurs extrémités sur les circonférences de deux roues parallèles calées sur le même axe. Cette sorte de cage cylindrique, grande de quelques centimètres, peut tourner à raison de 150 tours par seconde.

La vitesse de rotation est réglée et mesurée avec précision par les procédés stroboscopiques ordinaires.

» L'ensemble des expériences m'a montré que les courants obtenus sont presque dépourvus d'harmoniques supérieurs. Ils sont, du reste, assez intenses pour exciter, dans un téléphone récepteur, un son qui se fait entendre à plusieurs mètres de distance.

» Nous donnerons les résultats d'une série de mesures pour lesquelles on avait fait $R_1 = 140^{ohms},6$; $L_2 = L_3 = 0^{henry},00908$. On devait avoir

$$n = 20,78\sqrt{r}.$$

Or voici les valeurs ainsi calculées pour n en regard du nombre réel des alternances

n vrai.	n calculé.
6000	5992
5250	5248
4500	4504
3000	3008

» La précision de ces mesures est, comme on le voit, nettement supérieure au centième.

» J'ajouterai que pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire de s'affranchir des *capacités* parasites, en sorte que l'on ne doit jamais employer de longs enroulements de fil fin, ni comme bobines d'induction, ni comme résistances sans induction ([1]). »

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Skiascope-optomètre*. Note de M. **H. Sureau**, présentée par M. H. Becquerel.

« Quand, placé à 1^m d'un sujet, on projette dans l'œil de ce sujet un faisceau de rayons lumineux, à l'aide d'un miroir concave ([2]), auquel on imprime un léger mouvement de rotation, on constate que :

» I. Toute la pupille s'éclaire d'*emblée* ou seulement d'une *façon progressive*;

([1]) Travail fait au laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure.

([2]) On peut se servir aussi d'un miroir plan ou convexe, mais on devra se rappeler que, dans ces cas, les résultats sont inverses de ceux que l'on obtient avec un miroir concave.

» II. Que, dans ce dernier cas, la zone d'éclairage pupillaire se meut : 1° tantôt du côté d'où vient la lumière, 2° tantôt du côté opposé; en d'autres termes, qu'elle se meut dans le même sens que le miroir ou en sens inverse.

» De ces données, on conclut que l'œil est :

» I. Myope d'une dioptrie;

» II. 1° Myope de plus d'une dioptrie; 2° emmétrope ou hypermétrope.

» Cette manière de déterminer le *genre* de la réfraction oculaire constitue la méthode dite de la *Skiascopie* (σκιὰ σκοπέω, j'examine les ombres).

» La *mesure* de cette réfraction sera donnée par le numéro de la lentille, concave, convexe ou cylindrique, qu'il faudra placer devant l'œil, pour arriver à l'éclairage total de la pupille.

» Ce résultat peut être obtenu au moyen des lentilles contenues dans la boîte aux verres d'essai des oculistes. Mais ce procédé est aussi ennuyeux que long, tant pour l'observateur que pour l'observé.

» Le *skiascope-optomètre* (σκιὰ σκοπέω; ὀπτὸς μετρέω, je mesure la vision en examinant les ombres) que j'ai fait construire et que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences, est destiné à rendre extrêmement facile aux médecins qui s'occupent d'ophtalmologie, la détermination de la réfraction oculaire par le jeu de lumière et d'ombre qui se produit dans l'œil quand on y projette un faisceau de lumière.

» Cet appareil, dont la longueur est de $1^{m},07$, se compose essentiellement de deux parties : 1° un optomètre; 2° un mécanisme pour faire mouvoir à distance cet optomètre.

» L'*optomètre* est lui-même formé de trois roues verticales juxtaposées, mobiles autour d'un axe horizontal antéro-postérieur, sur lesquelles sont montées toutes les séries de verres dont on peut avoir besoin.

» Le *mécanisme* comprend : 1° des *boutons moteurs* qui font tourner les roues de l'optomètre au moyen de leviers et de roues d'angle et, par suite, font passer devant l'œil du malade les verres nécessaires pour obtenir l'éclairage total de la pupille; 2° des *cadrans*, qui enregistrent au fur et à mesure les résultats.

» Au moment de l'examen, le sujet, placé à côté et en avant d'une source de lumière, dispose l'œil en arrière et près de l'optomètre, au niveau d'un orifice sans verres, correspondant au zéro.

» L'observateur se met en face du sujet, à l'autre extrémité de l'appareil, à portée du mécanisme et, examinant le jeu de lumière et d'ombre qui se produit dans l'œil de l'observé sous les rayons lumineux ophtal-

moscopiques, il fait tourner d'une main, l'autre tenant l'ophtalmoscope, à l'aide des boutons et selon les besoins, les roues de l'optomètre, de façon à faire passer devant l'œil, jusqu'à éclairage total de la pupille, les verres concaves en cas de myopie, les verres convexes en cas d'hypermétropie et les cylindres en cas d'astigmatisme.

» L'éclairage total de la pupille étant obtenu, l'observateur peut alors, après un examen aussi rapide que précis, prescrire, sans erreur possible, les lunettes qui conviennent au sujet examiné : il lui suffit de copier les chiffres qui ont été enregistrés sur les cadrans. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles recherches sur les boracites chlorées.* Note de MM. **G. Rousseau** et **H. Allaire**, présentée par M. Troost.

« La boracite constitue, comme nous l'avons montré précédemment, un véritable type chimique dans lequel on peut remplacer le magnésium par divers métaux et substituer au chlore, le brome, l'iode ou le fluor [1]. Nous publions aujourd'hui le résultat de nos recherches sur les boracites chlorées de la série magnésienne. Ces composés ont été obtenus par la méthode qui nous avait déjà permis de préparer une chloroboracite de fer, et qui consiste à faire réagir les chlorures métalliques en vapeur sur la boronatrocalcite.

» Les produits formés dans cette réaction renferment tous de 0,8 à 1,2 pour 100 de calcium isomorphiquement substitué au métal de la boracite. Afin d'obtenir des composés plus purs, nous avons essayé d'employer du borax à la place de la boronatrocalcite. Cette modification de notre procédé n'a donné de résultats satisfaisants qu'avec le chlorure de zinc. Nous avons alors eu recours aux deux méthodes, l'une par la voie sèche, l'autre par la voie humide, à l'aide desquelles Heintz, puis M. de Gramont ont réussi à reproduire la boracite naturelle. Mais ces tentatives ont constamment échoué, sauf dans le cas de la boracite de zinc.

» Nous n'avons pas été plus heureux dans une série de nouveaux essais où nous cherchions à faire réagir les vapeurs des chlorures métalliques sur les borates correspondants. Cet insuccès nous a conduits à penser que l'efficacité spéciale de la boronatrocalcite est due au borate de sodium qu'elle renferme; celui-ci donnant naissance par double décomposition à

(1) *Comptes rendus*, 23 mai et 19 juin 1893.

du chlorure de sodium qui agit comme minéralisateur. Nous avons contrôlé cette hypothèse en constatant que les chlorures métalliques en vapeurs ne donnent pas de produits cristallisés quand on les fait passer au rouge soit sur le borate de chaux pur, soit sur la boronatrocalcite préalablement dépouillée de borate sodique par des lavages prolongés.

» Les diverses boracites substituées que nous allons décrire cristallisent en cubes, en tétraèdres ou en dodécaèdres. Elles appartiennent à la symétrie pseudo-cubique et agissent sur la lumière polarisée. M. Fouqué, qui a bien voulu en examiner quelques échantillons, a constaté, d'après leurs propriétés optiques, que ces cristaux sont formés par des agrégats identiques à ceux de la boracite naturelle. L'examen des plaques minces permettra de pousser plus loin l'étude de ce groupement.

» *Boracite de zinc* $6ZnO, 8Bo^2O^3, ZnCl^2$ (¹). — On l'obtient par trois procédés distincts.

» 1° On fait passer des vapeurs de chlorure de zinc sur du borax maintenu au rouge sombre dans un tube de verre à une température inférieure à celle de sa fusion. Les cristaux de boracite sont mieux définis quand, dans cette expérience, on remplace le borax par la boronatrocalcite, mais ils retiennent alors une faible proportion de calcium isomorphiquement combiné;

» 2° Après avoir amené à fusion, dans un creuset de platine, un mélange équimoléculaire de zinc et de chlorure de sodium, on y ajoute de l'acide borique et un fragment de borax; puis on abandonne la masse à un refroidissement lent;

» 3° On chauffe en tubes scellés une dissolution concentrée de chlorure de zinc. Après deux jours de chauffe au voisinage de 300° on parvient à séparer quelques tétraèdres de boracite du magma de borate amorphe. Le rendement est peu avantageux.

» La boracite de zinc cristallise en tétraèdres et en dodécaèdres rhomboïdaux, incolores, d'une densité égale à 3,48. Elle se distingue par sa stabilité et la facilité avec laquelle elle prend naissance dans des conditions variées.

» *Boracite de cadmium* $6CdO, 8Bo^2O^3, CdCl^2$. — Pour ce composé ainsi que pour les suivants, la boracite magnésienne exceptée, nous avons dû, par suite de la faible volatilité des chlorures correspondants, recourir à un artifice que nous avions déjà employé pour la préparation de la boracite de fer.

» On dispose dans un tube horizontal en verre de Bohême un mélange intime de

---

(¹) Calculé : $ZnCl^2$, 11,51; ZnO, 41,11; trouvé : $ZnCl^2$, 12,37, 12,25; ZnO, 40,61, 40,56.

boronatrocalcite et de métal en fils ou en menus fragments, puis on dirige dans le tube porté au rouge un courant de chlore sec. Après refroidissement on reprend la masse par l'eau. Les cristaux de boracite étant souvent mêlés à des borates amorphes ou cristallisés on les purifie pour l'analyse en les laissant digérer à froid avec de l'acide chlorhydrique concentré.

» La boracite de cadmium est en cristaux incolores; leur forme dominante est le cube, mais on y rencontre aussi des tétraèdres et des cuboctaèdres.

» *Boracite de nickel :* $6NiO, 8Bo^2O^3, NiCl^2$. — Elle se forme dans les mêmes conditions que le sel précédent. Tétraèdres et dodécaèdres de couleur jaune.

» *Boracite de cobalt :* $6CoO, 8Bo^2O^3, CoCl^2$. — On l'obtient comme les précédentes. Tétraèdres et cubes, violets par réflexion, verts par transparence.

» *Boracite de manganèse :* $6MnO, 8Bo^2O^3, MnCl^2$. — Préparé par l'action du chlore sur le mélange de boronatrocalcite et de carbure de manganèse, ce composé est souillé par des quantités notables d'oxyde et d'oxychlorure de manganèse, et par du charbon. On dissout l'oxyde et l'oxychlorure par un traitement à l'acide chlorhydrique fumant, puis on élimine le charbon par différence de densité à l'aide du bromoforme ou de l'iodure de méthylène. Ainsi purifiée, la boracite de manganèse se présente sous la forme de cristaux blancs, cubiques.

» *Boracite magnésienne.* — La méthode générale que nous avons appliquée avec succès à la préparation des diverses boracites substituées donne des résultats moins satisfaisants quand on l'emploie à la reproduction de la boracite naturelle. On obtient difficilement ainsi des cristaux définis et d'une composition constante, résultat qui paraît dû à la volatilité insuffisante du chlorure de magnésium et au peu de stabilité du chloroborate de magnésium. Nous continuons nos recherches en vue d'obtenir un rendement plus régulier dans nos essais de synthèse de cette espèce minérale.

» Nous publierons prochainement un travail d'ensemble sur les boracites bromées qui forment une série parallèle à celle des boracites chlorées que nous venons de décrire. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le rôle des transformations du fer et du carbone dans le phénomène de la trempe.* Note de M. **Georges Charpy**, présentée par M. Henri Moissan.

« Le durcissement de l'acier par la trempe a reçu successivement un grand nombre d'explications différentes sur lesquelles l'accord n'a pas été fait. Récemment, M. Osmond a émis l'hypothèse que ce phénomène était dû simplement à une transformation allotropique du fer, le carbone n'intervenant que pour faciliter cette transformation. Cette hypothèse a été combattue par plusieurs métallurgistes, notamment MM. Howe, Hadfield, Arnold, etc., dont nous ne pouvons rappeler ici les arguments.

» En abordant l'étude de cette question, je me suis proposé de rechercher des moyens de caractériser facilement les transformations produites par la trempe et de les comparer à une série d'essais mécaniques sur des métaux diversement trempés.

» Une série d'expériences décrites dans des Notes présentées à l'Académie les 11 décembre 1893, 19 février et 16 avril 1894, m'ont conduit à conclure qu'il se produisait bien, lors de la trempe, une transformation allotropique du fer, facile à caractériser par la présence ou l'absence d'un palier rectiligne dans la courbe de traction. D'autre part, on sait depuis longtemps qu'il se produit une transformation du carbone, caractérisée, entre autres faits, par une diminution d'intensité de la coloration obtenue en dissolvant l'acier dans l'acide azotique; d'après cela, la méthode colorimétrique d'Eggertz pour le dosage du carbone indiquera une teneur trop faible pour les aciers trempés. J'ai vérifié la constance de ce fait par une longue série d'expériences, et constaté que la teneur indiquée par la méthode Eggertz est d'autant plus faible que l'on a obtenu une trempe plus dure.

» On a ainsi deux transformations nettement définies dont on peut chercher à apprécier l'importance relative, tout en admettant qu'il puisse s'en produire d'autres non encore définies.

» Pour obtenir ce résultat, il faudrait étudier des aciers sur lesquels on aurait produit une seule de ces transformations; ce résultat est difficile à obtenir. En effet, pour les aciers durs, les deux transformations se produisent à des températures presque identiques, et, pour les aciers doux, la méthode d'Eggertz devient très incertaine. On peut cependant obtenir

une indication en comparant les résultats obtenus, par divers procédés de trempe, sur un même acier.

» Le Tableau suivant résume les résultats d'une série d'essais effectués sur des barreaux prélevés dans un lingot d'acier Martin de très bonne qualité contenant 0,71 pour 100 de carbone. Chaque barreau a été essayé après trempe; on a relevé la longueur du palier rectiligne caractéristique de la transformation du fer, la charge de rupture et l'allongement après rupture; ces deux dernières grandeurs permettent de caractériser le degré de trempe. On a cherché également la teneur en carbone par la méthode Eggertz en prenant comme type le même acier soigneusement recuit.

Numéros des barreaux.	Charge de rupture en k^{os} par mm².	Allongement pour 100 après rupture.	Longueur du palier rectiligne.	Teneur en carbone, méth. Eggertz.	Traitement subi par le métal. Bain de trempe.	Conditions de chauffe.
			cm			
1	70,2	17,0	2,2	0,71	Eau bouillante.	5' à 720°
2	70,6	20,2	1,9	0,71	Huile froide.	30 à 700
3	70,6	17,8	2,2	0,71	»	60 à 700
4	71,9	20,0	2,0	0,71	»	30 à 700
5	73,8	19,3	1,7	0,71	»	5 à 700
6	74,0	18,7	2,0	0,71	»	30 à 700
7	74,9	22,6	1,0	0,71	»	5 à 700
8	76,0	17,5	2,0	0,71	Eau bouillante.	30 à 700
9	76,0	17,7	1,7	0,71	Huile froide.	5 à 720
10	76,4	18,3	0,7	0,71	Eau bouillante.	5 à 700
11	77,0	18,0	2,0	0,71	»	5 à 700
12	81,3	13,0	1,2	0,67	»	5 à 750
13	81,3	13,5	1,3	0,67	»	30 à 750
14	86,4	8,3	0	0,56	Huile froide.	5 à 740
15	90,3	11,5	0,5	0,58	»	30 à 720
16	96,7	8,5	0	0,55	Eau bouillante.	5 à 800
17 (¹)	98,4	0,7	0	0,46	Huile froide.	5 à 800
18	108,1	8,9	0	0,55	»	5 à 750
19	108,1	8,0	0	0,55	»	30 à 750
20	108,9	7,5	0	0,45	»	5 à 920
21	114,3	9,8	0	0,45	»	5 à 780
22	117,2	7,6	0	0,45	»	5 à 825
23	118,0	2,8	0	0,45	»	5 à 1050
24	126,1	0,4	0	0,40	Eau froide.	5 à 850

» En examinant les chiffres contenus dans ce Tableau on voit que, pour tous les barreaux chauffés au-dessous de 750°, le carbone n'a pas subi de

(¹) Cassé sur un défaut du métal.

transformation. Le fer a été partiellement transformé dans quelques-uns, mais il n'apparaît aucune relation entre cette transformation et la variation de la charge de rupture. Les différences dans la résistance du barreau sont probablement dues à la modification de la structure mécanique, du *grain* du métal, qui apparaît sur la cassure.

» Dans les aciers trempés après chauffage, à une température supérieure à 740°, le fer et le carbone se transforment simultanément, mais le fer est complètement transformé dans tous les barreaux qui ont une charge de rupture supérieure à 82^{kg}. (Le barreau n° 15 présente une anomalie à tous les points de vue.) La proportion de carbone transformé va en diminuant d'une façon continue pendant que la charge de rupture s'élève et que l'allongement diminue.

» Il faut remarquer d'ailleurs que les barreaux pour lesquels la charge de rupture est inférieure à 90^{kg} sont facilement attaquables à la lime ou à l'outil; ils ne sont pas trempés à proprement parler. La trempe dure n'apparaît que pour les charges très élevées, et la seule différence entre ces barreaux et les précédents consiste en une diminution de la teneur apparente du carbone.

» Je crois pouvoir déduire de ces résultats les conclusions suivantes :

» La trempe produit, *entre autres modifications*, une transformation du fer (caractérisée par l'essai de traction) et une transformation du carbone (caractérisée par l'essai Eggertz). La première modification paraît n'avoir qu'une influence très faible sur la charge de rupture, tandis que la transformation du carbone semble corrélative de l'augmentation de dureté. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un bromhydrate de bromure cuivrique et sur un bromure rouge de cuivre et de potassium.* Note de M. **Paul Sabatier.**

« I. Ainsi que je l'ai fait connaître [1], les solutions aqueuses de bromure cuivrique, bleues quand elles sont très étendues, sont vertes, puis rouge-brun, à mesure qu'elles s'enrichissent en bromure. D'autre part l'alcool absolu (rectifié sur la baryte anhydre) dissout le bromure noir anhydre en un liquide rouge-jaunâtre, ayant un spectre d'absorption semblable à celui des solutions aqueuses saturées.

---

[1] *Comptes rendus*, p. 980, 1042 et 1144; 1894.

» Au contraire, les dissolutions de bromure cuivrique dans l'acide bromhydrique concentré *bien incolore* ont une coloration pourpre très intense. Avec une dose de bromure un peu grande, la liqueur est à peu près opaque : l'addition d'eau affaiblit la teinte qui passe au brun, puis au verdâtre. Mais, si la dilution n'a pas été poussée trop loin, la chaleur rétablit une couleur violacée plus ou moins pure.

» Une solution bromhydrique, très pauvre en cuivre, a une teinte lilas, qui disparaît par la dilution et par la chaleur.

» On obtient des liqueurs pourpres, comparables aux solutions bromhydriques, en mélangeant à une dissolution aqueuse brune de bromure cuivrique des solutions concentrées de bromure de potassium, de calcium, de sodium, surtout de lithium [1].

» Les liquides très foncés ainsi préparés ont une teinte pourpre et leurs spectres d'absorption révèlent dans le violet un maximum de transmission comme les solutions bromhydriques. Cette forte coloration ne résiste pas à une dilution assez faible.

» II. A quelle cause doit-on rapporter ces variations de teinte [2]?

» Une première opinion est que l'acide bromhydrique concentré, ou les solutions concentrées de bromure alcalin, interviennent seulement comme déshydratants, la vraie couleur du sel, noir par réflexion dans l'état solide, étant pourpre. Les solutions aqueuses concentrées devraient leur couleur brune au mélange de l'hydrate vert foncé avec le sel anhydre pourpre.

» Les solutions rouge-jaunâtre dans l'alcool absolu s'expliqueraient d'une manière analogue : des traces d'eau pouvant donner de l'hydrate vert et corriger ainsi la coloration pourpre du bromure anhydre.

» Cette manière de voir ne peut être adoptée, car :

» 1° La coloration pourpre est encore très intense dans l'acide bromhydrique distillé contenant $HCl, 5H^2O$; bien plus, elle se manifeste *très pure,* quoique affaiblie, dans des acides renfermant $12H^2O$ ou $13H^2O$, et dont l'aptitude déshydratante ne saurait être invoquée [3].

---

(1) Le bromure de baryum ne donne aucun changement de teinte.

(2) On ne peut s'empêcher de les comparer à celles que donne le chlorure de cobalt, rose en solution aqueuse diluée ou froide, bleu en solution concentrée ou chaude, et également en solution alcoolique ou chlorhydrique. La diversité des colorations y affecte, comme on le voit, des règles bien différentes.

(3) A chaud, on peut la manifester pour de faibles doses de cuivre dans un acide contenant $HCl, 22H^2O$.

» D'ailleurs, si la coloration était due à la déshydratation, on ne pourrait s'expliquer pourquoi un acide concentré, coloré à froid en lilas par une trace de cuivre, se décolore à 100°, puis reprend sa couleur par refroidissement.

» 2° Les dissolutions de bromure anhydre dans l'alcool absolu ont un spectre d'absorption indépendant de la richesse en bromure. En outre, l'hydrate vert possède à froid une tension d'efflorescence notable et sa conservation dans un excès d'alcool absolu est peu vraisemblable. D'ailleurs les solutions alcooliques chauffées à l'ébullition deviennent un peu plus opaques, mais sans modifier leur teinte, qui demeure rouge-jaunâtre, sans mélange de ton violacé.

» 3° Les mélanges pourpres des bromures de cuivre et de sodium, soumis à la cristallisation, peuvent fournir un dépôt abondant de cristaux verts $CuBr^2, 4H^2O$.

» Ces raisons m'amènent à conclure que le rouge-brun est bien la couleur du sel anhydre, et que les solutions pourpres doivent leur teinte tantôt à un bromhydrate de bromure cuivrique, stable en présence de l'hydrate bromhydrique à $4H^2O$, tantôt à un bromure double formé en liqueur concentrée avec les bromures alcalins ou alcalino-terreux. Du reste, de tels composés existent, comme on le verra plus loin.

» L'histoire du chlorure cuivrique fournit d'ailleurs des analogies utiles : on sait que le chlorure anhydre est brun-marron et peut fournir avec l'acide chlorhydrique des chlorhydrates cristallisés rouge-vif (Engel, Sabatier). En outre, des sels doubles rouges de potassium et de lithium ont été décrits par M. Meyerhoffer et par M. Chassevant.

» III. *Bromhydrate cuivrique.* — Du gaz bromhydrique sec arrivant dans une solution concentrée de bromure cuivrique y précipite d'abord des cristaux noirs de sel anhydre : la solubilité de celui-ci diminue beaucoup, mais paraît ensuite se relever, quand la liqueur devient pourpre et fumante [1]. Ce liquide, refroidi, abandonne le bromhydrate en cristaux noirs chatoyants qui sont rapidement séparés de l'eau mère et mis à égoutter sur des plaques poreuses, sous une petite cloche. Ils sont fort instables, et tendent à se dédoubler en bromure anhydre baigné de liquide pourpre, avec dégagement de fumées d'acide bromhydrique, qui rendent leur extraction pénible.

» L'analyse conduit assez exactement à la formule $3CuBr^2, 2HBr, 6H^2O$; toutefois, l'instabilité du corps, toujours partiellement dissocié, nous conduit à lui attribuer la formule $CuBr^2, HBr, 2H^2O$.

---

[1] Elle demeure néanmoins bien inférieure à la solubilité primitive dans l'eau pure : une de ces liqueurs contenait, vers 10° seulement, 154gr de bromure anhydre par litre.

» Par l'étude comparée des chlorhydrates de chlorures, M. Engel avait conclu que l'acide chlorhydrique se fixe sous forme d'hydrate $HCl, 2H^2O$ sur le sel anhydre ou sur ses hydrates inférieurs. Il en serait de même ici, le bromhydrate étant constitué par l'addition au bromure anhydre des éléments de l'hydrate $HBr, 2H^2O$.

» IV. *Bromure double rouge*. — Je n'ai pu obtenir de sels doubles en laissant refroidir le mélange à molécules égales des solutions concentrées des deux bromures [1]. De même en soumettant ce mélange à une évaporation lente, on obtient le plus souvent les constituants simples, le bromure cuivrique se déposant en aiguilles vertes hydratées, ou en cristaux noirs anhydres.

» Cependant j'ai pu isoler ainsi le bromure double de cuivre et potassium en belles lames rhombiques, déliquescentes, très opaques, et paraissant noires, mais rouges sous une faible épaisseur. Elles semblent clinorhombiques, et présentent les faces p, h^1, g^1; l'angle $p : h^1$ est voisin de 65°. Ce composé est anhydre et correspond à la formule $CuBr^2, KBr$.

» Les cristaux chauffés dégagent le tiers du brome et fondent en un liquide noir très fluide, qui se solidifie en un verre grisâtre, que l'eau dédouble en bromure cuivreux insoluble et bromure de potassium. Par sa composition, ce sel correspond au chlorure double de M. Meyerhoffer, mais il en diffère par les conditions de formation. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la séparation analytique du chlore et du brome.* Note de M. **R. Engel**, présentée par M. Friedel.

« On n'a pu jusqu'ici séparer analytiquement le chlore et le brome par voie de précipitation; on ne connaît d'autre part aucun corps qui, dans un mélange de chlorure et de bromure, mette exclusivement en liberté l'un des métalloïdes, de manière que la séparation puisse être effectuée par dissolution ou par distillation.

» Les difficultés que l'on rencontre pour mettre le brome en liberté à l'exclusion du chlore, dans un mélange de chlorures et de bromures alcalins, par l'action des oxydants, s'expliquent par ce fait que la chaleur de formation de l'acide bromhydrique à l'état dissous (29,5) est comprise

[1] Bromure cuivrique et bromures de potassium, sodium, lithium, calcium ou baryum.

entre les chaleurs de formation de l'acide chlorhydrique anhydre (22) et de cet acide à l'état dissous (39,3) et que les solutions d'acide chlorhydrique renferment à partir d'une certaine concentration variable avec la température, de l'acide à l'état anhydre.

» J'ai pu réaliser la séparation du chlore et du brome, d'une manière complète, par l'action du persulfate d'ammoniaque. Ce corps, découvert par M. Berthelot et livré aujourd'hui par le commerce dans un grand état de pureté, décompose les bromures avec mise en liberté de brome, sans agir sur les chlorures, pourvu que la dilution soit suffisante.

» La séparation s'effectue dans les conditions suivantes. On dissout de 1^{gr} à 2^{gr} du mélange de chlorure et de bromure alcalin dans 150^{cc} à 200^{cc} d'eau et l'on ajoute à la solution 3^{gr} à 5^{gr} de persulfate d'ammoniaque. On chauffe à 70° ou 80° et l'on fait passer dans le liquide un courant d'air qui entraîne tout le brome. L'opération dure environ une heure. La séparation est théorique.

» On recueille le brome dans une solution diluée d'acide sulfureux et on le dose, soit à l'état de bromure d'argent, soit, après destruction de l'excès d'acide sulfureux et neutralisation de la liqueur, par l'azotate d'argent titré et le chromate de potassium comme indicateur.

» Il vaut mieux recueillir le brome dans l'acide sulfureux que dans une dissolution d'iodure de potassium parce que la décomposition du persulfate d'ammoniaque par la chaleur dégage de l'oxygène contenant des traces d'ozone ou, peut-être, d'anhydride persulfurique, suivant M. Berthelot, qui réagissent sur l'iodure de potassium. La quantité d'iode mise en liberté, sous cette influence, peut atteindre $0^{gr},006$ à $0^{gr},007$ dans l'espace d'une heure.

» Lorsqu'on fait agir, dans les conditions indiquées ci-dessus, le persulfate d'ammoniaque sur du chlorure de sodium pur du commerce et qu'on dirige le courant d'air qui traverse la solution dans des flacons laveurs contenant de l'azotate d'argent, on observe, après un quart d'heure environ, un léger trouble de l'azotate d'argent. Ce trouble, comparé à celui que produit dans le même volume d'azotate d'argent le chlorure de sodium, correspond à quelques centièmes de milligramme de ce sel; je ne crois pas qu'il corresponde à un dixième de milligramme dans les conditions de l'expérience.

» Je n'ai pu encore déterminer si ce trouble est dû à des traces de brome contenu dans le chlorure, à de l'acide chlorhydrique, à du chlore ou à un mélange de ces corps. L'identification de ces corps, en si faible

quantité, et en présence d'ozone ou d'anhydride persulfurique, présente les plus grandes difficultés; j'espère pourtant y arriver à l'aide des réactions si sensibles découvertes récemment par M. Villiers. Quoi qu'il en soit, ce phénomène n'a aucune espèce d'influence sur la séparation et le dosage du brome et du chlore.

» Le persulfate d'ammoniaque peut également servir à séparer l'iode des iodures en présence des chlorures et des bromures. A froid et en présence d'acétate de sodium, tout l'iode des iodures est précipité par le persulfate, sans mise en liberté de la moindre trace de brome ou de chlore. Mais l'iode ne peut être séparé par la chaleur; il se forme, en effet, à chaud, une certaine quantité d'acide iodique. On opère donc à froid, on sépare l'iode à l'aide du sulfure de carbone et l'on titre avec l'hyposulfite de sodium.

» Les résultats des expériences faites sur cette séparation du brome et du chlore seront exposés, en détail, dans un Mémoire d'ensemble. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la recherche de l'acide bromhydrique.* Note de MM. **A. Villiers** et **M. Fayolle**, présentée par M. Henri Moissan.

« La recherche qualitative de l'acide bromhydrique en présence de l'acide iodhydrique peut se faire assez facilement, lorsque la proportion du premier est assez grande, en employant le procédé bien connu fondé sur l'action du chlore sur ces deux hydracides, en présence du sulfure de carbone qui se colore successivement en violet, puis en brun, par suite de la dissolution dans ce liquide de l'iode et du brome mis en liberté, l'eau de chlore étant ajoutée goutte à goutte avec précaution, en agitant fortement après chaque addition, de manière à éviter l'action d'un excès de chlore sur l'iode et sur le brome avec production de composés incolores.

» Mais ce procédé ne donne plus que de mauvais résultats, lorsque la proportion du brome par rapport à l'iode diminue au-dessous d'une certaine limite.

» En l'absence du brome, la coloration violette qui se produit avec les traces les plus faibles d'iode devient de plus en plus intense, jusqu'à ce que la totalité de l'iode soit mise en liberté; puis, elle s'éclaircit et repasse exactement par les teintes primitives, en restant toujours nettement violette. Il n'en est pas ainsi en présence du brome. La mise en liberté des premières portions d'iode donne encore une coloration franchement violette;

mais, dans la seconde partie de l'opération, et lorsqu'il reste encore de l'acide iodhydrique ou des iodures en présence de l'acide bromhydrique ou des bromures, une partie du brome est mise en liberté en même temps que l'iode. Quand on agite le tout, le brome ne déplace pas l'iode de l'acide iodhydrique restant, du moins d'une manière nette et complètement, et l'on ne repasse pas par les teintes violettes observées au début et de plus en plus atténuées, mais une partie du brome se combine avec l'iode déjà mis en liberté, en formant un bromure d'iode brun, doué d'une assez grande stabilité, de sorte que la coloration violette ne disparaît pas nettement, pour être ensuite remplacée par la coloration brune due à la dissolution ultérieure du brome dans le sulfure de carbone, mais elle passe progressivement du violet au brun violet, puis au brun. C'est pourquoi plusieurs auteurs, après avoir cru pouvoir se fonder sur l'action du chlore sur les hydracides, pour doser l'iode en présence du brome, d'après le volume d'eau de chlore nécessaire pour faire disparaître la coloration violette caractéristique de l'iode, ont fini par renoncer à ce procédé, ou ne l'ont donné que comme approximatif. On n'obtient, en effet, que de très mauvais résultats.

» La même raison s'oppose à l'emploi de cette méthode, même au point de vue qualitatif, lorsqu'il s'agit de la recherche de petites quantités de brome, en présence de proportions assez grandes d'iode. La coloration brune que l'on peut obtenir après la coloration violette, et qui permet de caractériser d'une manière suffisante le brome, lorsque ce dernier est en proportions considérables, ne peut plus être constatée nettement, lorsque le poids du brome est inférieur au dixième de celui de l'iode en présence.

» En l'absence de l'iode, la coloration jaune du sulfure de carbone est déjà très nette avec 1^{mgr} de brome. Il est facile d'obtenir cette coloration avec un mélange d'iodure et de bromure contenant 1^{mgr} de brome en présence d'une quantité quelconque d'iodure, c'est-à-dire de caractériser nettement la présence du brome, lorsque la proportion de ce dernier n'est égale qu'à un millième, et même moins, par rapport à l'iode. Il suffit d'éliminer complètement l'iode au préalable.

» Nous avons, dans ce but, essayé l'action des divers réactifs déjà proposés. L'acide azotique, l'acide azoteux ne nous ont donné que des résultats peu exacts. L'emploi de ces réactifs détermine une coloration jaune du sulfure de carbone, par suite de la dissolution de produits nitreux qu'il est nécessaire de faire disparaître ensuite par un traitement ultérieur. En outre, nous n'avons pu retrouver, par ce procédé, de petites quantités de

brome. Le perchlorure de fer, au contraire, nous a donné des résultats d'une précision parfaite. Ce réactif a déjà été proposé par Duflos, pour le dosage de l'iode, par un procédé sur lequel nous reviendrons prochainement. Dans la recherche qualitative du brome en présence de l'iode, son emploi permet de déceler des traces du premier, d'une manière très simple et très précise.

» La liqueur à essayer, qui doit être exempte d'acide azotique, est additionnée d'un excès de perchlorure de fer exempt de chlore (ne colorant pas le sulfure de carbone en présence des bromures alcalins). Les proportions à employer dépendent de la richesse présumée de la liqueur en iodure; par exemple, pour $0^{gr},1$ d'iode, environ 5^{cc} de solution demi-normale de perchlorure de fer. L'iode se sépare et cristallise rapidement, s'il existe en proportion notable. Le mélange est évaporé à sec, et chauffé encore, pendant une heure ou deux, au bain-marie. Dans ces conditions, l'iode est complètement séparé et volatilisé; l'acide bromhydrique est absolument inattaqué. Il suffit de reprendre par quelques gouttes d'eau, de précipiter les sels de fer par un alcali, de sursaturer par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée, et d'ajouter goutte à goutte l'eau de chlore, en agitant, dans cette dernière contenue dans un tube à essai, avec du sulfure de carbone. La liqueur se colore immédiatement en jaune, et la réaction est indépendante de la proportion d'iode contenue dans la liqueur primitive.

» Vu la simplicité de ce procédé, il est avantageux de l'employer, même lorsque l'acide bromhydrique existe en quantités assez notables, et pas seulement lorsqu'il n'y en a que des traces. Il permet, en effet, de caractériser le brome bien plus nettement que lorsqu'on n'élimine pas l'iode. Pour un essai rapide, on pourra faire l'évaporation à sec, avec précaution, de manière à ne pas décomposer le chlorure de fer; mais il est plus sûr d'évaporer au bain-marie.

» Dans le cas général d'une analyse, on opérera sur le précipité d'argent, formé après élimination préalable de l'acide cyanhydrique, s'il y a lieu, ainsi que nous l'avons dit (p. 1206) dans la recherche du chlore. Ce précipité sera traité par l'hydrogène sulfuré et la liqueur, débarrassée de l'excès de gaz sulfhydrique par l'ébullition, sera soumise au traitement précédent.

» La recherche du brome libre en présence de l'iode pourra être faite de même, en transformant les halogènes en hydracides par l'hydrogène sulfuré, en présence de l'eau.

» Ce procédé, ainsi que celui que nous avons proposé pour la recherche

du chlore, est d'une précision comparable à celle des méthodes spectroscopiques, et bien supérieure à celle que l'on peut attendre des méthodes quantitatives par pesées. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés des éthers cyanacétique et cyanosuccinique.* Note de M. **L. Barthe**, présentée par M. Friedel.

« I. *Action du monobromopropionate d'éthyle sur le cyanacétate d'éthyle sodé. Éther cyanoglutorique.* — Le β-monobromopropionate d'éthyle a été préparé par addition jusqu'à saturation de gaz acide bromhydrique dans de l'acroléine refroidie, oxydation de l'aldéhyde bromée et éthérification de l'acide obtenu. L'éther ainsi formé ne bout pas sans décomposition à la pression ordinaire. Il a été distillé sous une pression de $0^m,05$, à la température de 135°-136°, et, même à cette pression réduite, il se décompose encore un peu.

» L'action de cet éther sur le cyanacétate d'éthyle sodé ne donne pas lieu à substitution aussi facilement que l'éher α, qui m'avait fourni antérieurement ([1]), dans les mêmes conditions, le β-méthylcyanosuccinate d'éthyle.

» A 31^{gr} de cyanacétate d'éthyle, on a ajouté une solution de $6^{gr},30$ de sodium dans 100^{gr} d'alcool absolu. Le mélange a été additionné de 50^{gr} de β-monobromopropionate d'éthyle. On a chauffé pendant vingt heures environ au bain de sable et au réfrigérant ascendant, jusqu'à cessation de réaction alcaline. On a filtré, pour séparer le bromure de sodium formé, et distillé l'alcool. Le résidu, additionné d'eau, a été agité avec de l'éther, qui, desséché sur du chlorure de calcium fondu, a été ensuite distillé dans le vide sous une pression de $0^m,05$. A 135°-140°, on a recueilli du β-monobromopropionate d'éthyle non entré en réaction, et ensuite un liquide qui distille à 198°. Au delà de cette température, le mélange brunit, devient visqueux, et il reste un résidu noirâtre, assez abondant, au fond du ballon. Le liquide, qui distille à 198°, pesant 8^{gr} à 9^{gr} environ, a été rectifié et soumis à l'analyse. Celle-ci a fourni des nombres qui correspondent à la formule de l'éther cyanoglutarique, formé en vertu de la réaction suivante :

$$CHNa\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases} + CH^2.Br.CH^2.CO^2C^2H^5 = NaBr + \begin{array}{l}CH\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}\\ \vert \\ CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5.\end{array}$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, p. 277; 1892.

» II. *Action de l'éther bromoisobutyrique sur le cyanacétate d'éthyle sodé. Éther diméthylcyanosuccinique.* — A un mélange de $6^{gr},80$ de sodium dissous dans 100^{gr} d'alcool absolu et de $33^{gr},48$ de cyanacétate d'éthyle, on a ajouté $57^{gr},57$ d'éther bromoisobutyrique dont le point d'ébullition était de 163°,6 [1]. Le mélange a été chauffé au bain-marie et au réfrigérant ascendant pendant seize heures environ jusqu'à réaction neutre. On a filtré pour isoler le bromure de sodium formé et distillé l'alcool. Le résidu, étendu d'eau, a été agité avec de l'éther sulfurique qu'on a mis à dessécher sur du chlorure de calcium. La solution éthérée a été distillée au bain-marie d'abord, puis au bain d'huile. A 186°,5 on a recueilli un liquide huileux, incolore, qui, rectifié et soumis à l'analyse, a donné la composition de l'éther diméthylcyanosuccinique, formé en vertu de la réaction suivante :

$$CHNa\left\langle\begin{array}{l}CAz\\CO^2C^2H^5\end{array}\right. + (CH^3)^2 = CBr.CO^2C^2H^5 = NaBr + \begin{array}{r}HC\left\langle\begin{array}{l}CAz\\CO^2C^2H^5.\end{array}\right.\\ |\quad\quad\quad\\(CH^3)^2 = C.CO^2C^2H^5\end{array}$$

» Ce composé se prépare très bien. J'ai obtenu un rendement de 25^{gr} environ, avec les proportions ci-dessus.
sable.

» On peut aussi diminuer le temps de chauffe en employant le bain de

» J'ai essayé de faire agir l'iodure de méthyle au bain de sable et au réfrigérant ascendant sur l'éther diméthylcyanosuccinique, de façon à obtenir l'éther $\begin{array}{l}CH^3.C\left\langle\begin{array}{l}CAz\\CO^2C^2H^5\end{array}\right.\\ \quad\ \ |\\(CH^3)^2 = C.CO^2C^2H^5\end{array}$. Ce dernier produit, traité par l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique, m'eût peut-être fourni l'éther isobuténytricarbonique que Bischoff [2] prétendait avoir obtenu en faisant réagir l'éther bromoisobutyrique sur l'éther malonique sodé. Mais la substitution ne s'est pas produite : il ne s'est formé aucun composé nouveau.

» III. *Action de l'éther monobromosuccinique sur le cyanosuccinate d'éthyle sodé.* — En chauffant au bain-marie et au réfrigérant ascendant, ou en tubes scellés à 125° environ les deux composés précédents, je n'ai pu isoler, dans les conditions habituelles, le composé qui aurait dû se former

---

(1) Bischoff, *Berichte der Deut. Chem. Geselt.* (t. XXII, p. 3179; 1889).

(2) *Berichte der Deut. Chem. Geselt.* (t. XXIII, p. 3395).

en vertu de l'équation

$$\begin{array}{l} CNa \begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} CH^2.CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHBr.CO^2C^2H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^2.CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH.CO^2C^2H^5 \\ | \\ C \begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ C^2H^2.CO^2C^2H^5 \end{array} + NaBr.$$

» Mais, après avoir chauffé en tubes scellés à 110°-120°, pendant quatre ou cinq heures, des proportions équimoléculaires de ces composés, j'ai traité le mélange par l'acide chlorhydrique aqueux, afin de saponifier l'éther qui aurait pu prendre naissance pendant l'opération. Cette saponification a fourni un liquide huileux, qui distille à 211° (corr.), sous une pression de $0^m,07$, et qui, abandonné sous cloche, a fourni au bout de quatre mois des cristaux fondant à 181° et qui ont les propriétés de l'*acide succinique*.

» IV. *Saponification du β-cyanotricarballylate d'éthyle; acide tricarballylique.* — En général, l'action de la potasse aqueuse ou alcoolique sur les composés dérivés des éthers cyanacétique et cyanosuccinique ne m'a donné que des résultats très médiocres. Comme l'a d'ailleurs montré M. Bouveault [1] pour la saponification des nitriles en général, ces composés sont difficilement saponifiables par ce procédé. La saponification du β-cyanotricarballylate d'éthyle par l'acide sulfurique dilué ne fournit que de très faibles rendements : 15^{gr} de ce produit m'ont donné 2^{gr} à peine d'acide tricarballylique cristallisé, fondant à 158° (corr.), soluble dans l'éther et l'alcool, en même temps que des cristaux de sulfate d'ammoniaque. Au contraire, l'acide chlorhydrique en solution aqueuse ou alcoolique étendue donne d'excellents résultats. C'est ainsi que M. Muller [2] a saponifié son éther α-cyanotricarballylique. D'autre part, M. Fiquet [3] a remarqué que le courant de gaz chlorhydrique dans les dérivés cyanacétiques les saponifie très vite.

» $14^{gr},20$ de β-cyanotricarballylate d'éthyle en solution alcoolique ont été chauffés au bain de sable à 110°-120° pendant trois heures avec 30^{gr} de solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique. En poursuivant les opérations comme d'habitude, on obtient des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque, et 6 à 7^{gr} environ d'un produit cristallisé, fondant à 158°, possédant la composition de l'acide tricarballylique.

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 368.

(2) Muller, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, p. 81; 1893.

(3) Fiquet, *Annales de Phys. et de Chim.*, t. XXIX, p. 451.

» Dans la première partie de l'opération, il se fait un acide instable, qui ne peut exister à la température du milieu, et qui se décompose en acide tricarballylique et acide carbonique.

» V. *Tricarballylate de méthyle* $\begin{matrix} CH^2.CO^2CH^3 \\ | \\ CH.CO^2CH^3 \\ | \\ CH^2.CO^2CH^3 \end{matrix}$. — Pendant seize mois, on a abandonné, dans une cave, à une température moyenne de 11°, une solution de 30^{gr} de cyanotricarballylate de méthyle dans de l'alcool méthylique avec 300^{gr} du même alcool saturé à froid d'acide chlorhydrique. Au bout d'un mois, on a déjà observé un commencement de précipité cristallisé qui a augmenté jusqu'au septième ou huitième mois. A ce moment, la réaction semblait terminée. On a traité le mélange comme d'ordinaire, et par distillation dans le vide, sous une pression de $0^m,045$, on a recueilli à 228° (corr.) un liquide huileux, incolore, soluble dans l'alcool, insoluble dans les alcalis. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaisons de la pyridine avec les permanganates.* Note de M. T. Klobb, présentée par M. Friedel.

« J'ai montré, il y a quelques années, que l'ammoniaque était susceptible de former des combinaisons cristallines avec quelques permanganates, et, en particulier, avec ceux d'argent ([1]), de cuivre, de cadmium, de zinc et de nickel ([2]). J'ai réussi à préparer des combinaisons analogues à base de pyridine.

» Ce sont des précipités cristallins, plus ou moins solubles dans l'eau, très solubles dans la pyridine. Ils sont légèrement explosifs : ainsi, ils se décomposent brusquement avec incandescence et souvent déflagration lorsqu'on les porte rapidement à une température déterminée, tandis que ce phénomène ne s'observe pas si l'échauffement est lent. Humectés d'acide sulfurique concentré ou soumis à une compression brusque, ils brûlent avec vivacité. Peu stables, même à froid, ils commencent à perdre de la pyridine peu de temps après leur dessiccation; une partie de l'amine réagissant sur le permanganate, le sel perd peu à peu sa solubilité dans

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CIII, p. 384.
([2]) *Bull. de la Soc. chim.*, 3e série; t. III, p. 508.

l'eau. Aussi, la préparation et la dessiccation de ces corps doit-elle se faire à une température voisine de 0°. Les précipités sont recueillis sur de petites bourres de fulmicoton, essorés à la trompe et séchés rapidement sur l'acide phosphorique anhydre.

» *Pyridine et permanganate d'argent* A : $MnO^4Ag, 2C^5H^5Az$. — S'obtient en ajoutant une petite quantité de pyridine à une dissolution étendue de sulfate d'argent et de permanganate de potasse, en proportions équivalentes. On abandonne une heure avant de filtrer. Cristaux microscopiques violets se décomposent à 65°. Peu soluble dans l'eau, la pyridine donne encore un précipité dans des solutions de permanganate d'argent à $\frac{1}{1100}$ ou $\frac{1}{1150}$.

» B. $2MnO^4Ag, 5C^5H^5Az$. — S'obtient comme le sel précédent, mais en versant la solution saline dans un excès de pyridine à 20 pour 100. On peut aussi ajouter de l'eau progressivement à une solution de permanganate d'argent dans de la pyridine à 50 pour 100. Aiguilles violettes assez développées ne détonant que vers 100°.

» *Pyridine et permanganate de cuivre* : $Mn^2O^8Cu, 4C^5H^5Az$. — Se prépare comme le composé d'argent A. Précipité d'un beau violet; il cristallise bien en solution étendue. Se décompose à 65°.

» *Pyridine et permanganate de cadmium* : $Mn^2O^8Cd, 4C^5H^5Az$. — Plus soluble que les sels de Cu et Ag, et décomposable par un excès d'eau, doit être préparé en solution concentrée et à 0°. Cristaux tabulaires d'apparence rhombique, se décomposant à 65°.

» *Pyridine et permanganate de zinc* : $Mn^2O^8Zn, 4C^5H^5Az$. — Même préparation et mêmes propriétés que le sel de cadmium.

» *Pyridine et permanganate de nickel* : $Mn^2O^8Ni, 4C^5H^5Az$. — Poudre cristalline violette, ou mamelons cristallins très adhérents au verre quand le dépôt est lent. Solubilité intermédiaire entre celle du sel de zinc et du sel de cuivre. Se décompose à 65°.

» Ces dérivés, on le voit, sauf $2MnO^4Ag, 5C^5H^5Az$, qui appartient à un type spécial, détonent à la même température de 65°. C'est là précisément la température à laquelle l'acide permanganique anhydre se détruit avec explosion. Peut-être n'y a-t-il là qu'une coïncidence fortuite, mais il était bon de la signaler.

» En résumé, l'ammoniaque et la pyridine donnent deux séries parallèles de dérivés :

	$(2MnO^4Ag, 5C^5H^5Az)$
$MnO^4Ag, 2AzH^3$	$MnO^4Ag, 2C^5H^5Az$
$Mn^2O^8Cu, 4AzH^3$	$Mn^2O^8Cu, 4C^5H^5Az$
$Mn^2O^8Cd, 4AzH^3$	$Mn^2O^8Cd, 4C^5H^5Az$
$Mn^2O^8Zn, 4AzH^3$	$Mn^2O^8Zn, 4C^5H^5Az$
$(Mn^2O^8Ni, 6AzH^3, 2H^2O)$	$Mn^2O^8Ni, 4C^5H^5Az$

» Le permanganate de cobalt ne donne pas de dérivé d'addition; il y a

réduction immédiate de l'acide permanganique. Les autres permanganates ne se combinent pas davantage, ni avec l'une, ni avec l'autre base. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les émétiques*. Note de M. **Paul Adam**, présentée par M. E. Grimaux.

« Les théories émises sur la constitution des émétiques peuvent se ramener à deux; l'hydrate antimonieux, l'hydrate ferrique, l'acide borique, fonctionnent-ils dans ces sels comme acides ou comme bases? Les formules classiques correspondent à la seconde hypothèse. M. Jungfleisch a fait valoir des considérations qui tendent à faire accepter la première.

» Le travail actuel a pour but de faire connaître des réactions et des corps nouveaux qui confirment l'hypothèse de M. Jungfleisch.

» Et d'abord, rappelons quelques faits qui montrent que les corps analogues à l'oxyde d'antimoine réagissent sur les fonctions alcooliques des composés organiques. C'est l'existence du sel $C^4H^2O^6Na^2(BoO)^2$ et d'autres analogues signalés en 1869 par Duve; c'est l'existence de l'émétique arsénique de Pelouze $C^4H^4O^6K\,AsO^2, 2,5\,H^2O$, où il est difficile de supposer que l'acide arsénique fonctionne comme électro-positif; c'est le borosalicylate de sodium que j'ai décrit récemment.

» Seuls, les acides qui possèdent une fonction phénol ou alcool forment des combinaisons avec l'oxyde d'antimoine, l'acide borique, etc. J'ai constaté que l'acide oxalique, que l'acide phtalique ou leurs sels ne se combinent pas à l'acide borique. La présence d'un oxhydryle est nécessaire, et les propriétés des corps obtenus, les réactions de l'émétique signalées dans ce Mémoire montrent que c'est la fonction alcool qui a réagi, que cette fonction a été éthérifiée par l'oxyde d'antimoine, l'acide borique, etc.

» Pour préparer ces corps, on fait bouillir avec l'acide minéral, la solution aqueuse d'un *sel* de l'acide organique. En général, l'acide libre ne réagirait pas. Klein a montré que l'acide borique se combine aux sels des acides mucique et saccharique, et non à ces acides libres. J'ai signalé la même impossibilité avec les acides salicylique et borique [1].

» J'ai obtenu des combinaisons du lactate de sodium avec l'acide borique,

---

[1] Toutefois, l'acide tartrique libre donne avec l'oxyde d'antimoine des combinaisons décrites par Berzélius, Peligot, Soubeiran et Capitaine.

l'oxyde d'antimoine et l'acide arsénieux, du bimalate de potassium avec l'acide borique et l'oxyde d'antimoine, du sel de Seignette avec 1 ou 2 molécules d'acide borique.

» L'étude de ces combinaisons, dont les détails ne peuvent trouver place ici, a montré que les acides borique et analogues avaient réagi sur le côté alcool de l'acide complexe. Ainsi, alors que les acides lactique, malique, tartrique, empêchent la précipitation de l'oxyde de fer par la potasse, réaction déjà utilisée par MM. Grimaux, Jungfleisch, etc., les sels mixtes formés n'empêchent pas cette précipitation. Signalons à ce sujet que l'acide salicylique, mais non le borosalicylate de sodium, empêche la potasse de précipiter l'oxyde de fer. Des sels cités plus haut, il n'en est qu'un, le monoborotartrate COOK-CHOH-CHOBoO-COONa, qui empêche cette précipitation : c'est le seul qui renferme encore un groupement alcoolique.

» L'acide arsénieux donne, avec le sel de Seignette, comme avec la crème de tartre, l'émétique arsénieux de Mitscherlich.

» Il y a lieu d'insister davantage sur les combinaisons obtenues avec la crème de tartre.

» *Bitartrate de potassium et acide borique.* — La crème de tartre soluble ne brunit pas le curcuma; elle empêche la précipitation du fer par la potasse. La flamme de l'alcool mis en digestion sur le sel ne se colore pas en vert. Il n'en est pas de même si l'on a mis 3 ou même 2 molécules d'acide borique pour 1 molécule de bitartrate. Une seule molécule d'acide borique entre en réaction. La précipitation de l'oxyde de fer par la potasse est toujours empêchée. On a vu qu'il n'en était pas ainsi avec le sel de Seignette. Rappelons que Soubeiran et Capitaine, ainsi que Kemper, ont montré que la crème de tartre ne peut se combiner qu'à $\frac{1}{2}Sb^2O^3$.

» *Émétique ordinaire.* — L'émétique ne précipite à froid par les alcalis que lorsqu'on a ajouté une quantité d'alcali égale à celle qui y existe déjà. Il est à remarquer que le tournesol indique la neutralité quand on a ajouté environ le quart de l'alcali nécessaire. La phénolphtaléine, la cochenille, le curcuma indiquent la neutralité théorique, comme un essai quantitatif l'a montré. D'autre part, une solution d'émétique, même incomplètement neutralisé, abandonnée à elle-même, dépose peu à peu de l'oxyde d'antimoine. La même solution récente, encore acide au tournesol, le bleuit après dilution. Klein a observé le même fait pour les combinaisons boriquées de la mannite.

» Cette dissociation fait que les déterminations thermochimiques sont

peu probantes. Suivant la dilution, les quantités de chaleur dégagée, en employant le carbonate de potassium, varient de 1^{cal} à 2^{cal} environ (0,8, 0,95, 0,98, 1,76). L'acide tartrique dégageant $+13^{cal}$ et l'acide carbonique $+11$, la chaleur de neutralisation doit être de $+2$. Le dégagement de chaleur est immédiat et la décomposision, la mise en liberté de l'oxyde d'antimoine, ne l'est pas. Il y a donc réaction immédiate de l'alcali, il y a salification. Si l'on ajoute à la liqueur neutralisée la quantité d'acide chlorhydrique justement suffisante pour saturer l'alcali qu'on vient d'y mettre, on retrouve toutes les réactions de l'émétique : précipitation par le tannin, le perchlorure de fer, réduction du chromate de potassium que ni le bitartrate de potassium, ni les sels d'antimoine, ne réduisent. Or la formation de l'émétique, on le sait, est lente comme une éthérification, de même que sa décomposition par les alcalis est lente comme une saponification. L'antimoine n'avait donc pas été mis en liberté par l'alcali, et celui-ci s'est combiné au COOH.

» L'instabilité de la solution d'émétique neutralisé explique pourquoi les tartrates neutres ne peuvent former un émétique. Il n'y a pas là seulement une question de solubilité de l'oxyde d'antimoine dans le milieu. Les éthers tartriques en solution alcoolique dissolvent de l'acide borique, de l'oxyde d'antimoine, qui y sont à l'état de combinaison organique, et pour ce dernier corps tout au moins, il est peu probable que ce soit le dissolvant alcoolique qui l'ait dissous en s'éthérifiant.

» En résumé, les analogies chimiques et les réactions de l'émétique proprement dit doivent faire considérer les corps de ce genre comme des sels-éthers et non comme des sels doubles. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide monoéthylphosphorique* [1].
Note de M. J. **Cavalier**, présentée par M. Troost.

« L'acide monoéthylphosphorique, $PO^4C^2H^5H^2$, obtenu par Pelouze, donne une série de sels de formule $PO^4C^2H^5M^2$, qui ont été préparés par Pelouze et Church.

» J'ai déterminé la chaleur de saturation de cet acide par les alcalis et la baryte.

» A une molécule d'acide dissoute dans 4 litres d'eau, on ajoute suc-

---

[1] Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.

cessivement 3 molécules d'alcali, chaque molécule occupant un volume de 2 litres.

» Les dégagements de chaleur observés sont :

	Soude.	Potasse.	Ammoniaque.
1re molécule.............	15,59	15,73	14,44
2e »	13,80	13,61	12,03
3e »	0,86	0,85	0,53

» La baryte donne [1 molécule $Ba(OH)^2$ dissoute dans 12^{lit} d'eau étant ajoutée à 2 molécules d'acide occupant 8^{lit}] :

1re $Ba(OH^2)$............	32,60	ou	$16,30 \times 2$
2e »	27,76	»	$13,88 \times 2$
3e »	0,36	»	$0,18 \times 2$

» Ces dégagements de chaleur sont assez considérables et comparables à ceux que donnent les acides énergiques, tels que l'acide sulfurique.

» On voit *que dans la saturation complète de l'acide monoéthylphosphorique par deux molécules de base, la première molécule dégage une quantité de chaleur toujours plus grande que la seconde.* L'acide monoéthylphosphorique se comporte donc comme un corps ayant deux fonctions acides distinctes et se rapproche ainsi des acides oxygénés du phosphore. Toutefois, la différence entre les deux chaleurs de saturation est, en général, plus faible que dans ces acides.

» Les deux degrés de saturation de l'acide éthylphosphorique peuvent être décelés facilement par les réactifs colorants : une molécule alcaline, ajoutée à une molécule d'acide, donne une solution exactement neutre au méthylorange; avec deux molécules alcalines, on obtient la neutralité à la phtaléine du phénol.

» L'emploi du méthylorange permet de préparer facilement les sels acides de formule $PO^4C^2H^5MH$, qui n'ont pas encore été signalés.

» *Sel acide de sodium.* — Une solution d'acide éthylphosphorique est saturée par de la soude jusqu'à neutralité au méthylorange; par évaporation dans le vide sec, il se dépose une masse cristalline, déliquescente, qui, desséchée dans le vide sec, a pour composition $PO^4C^2H^5NaH$.

» *Sel acide de potassium :* $PO^4C^2H^5KH$. — Masse cristalline blanche très déliquescente.

» *Sel acide d'ammonium.* — Cristaux transparents, peu altérables à l'air.

» *Sel acide de baryum.* — Le sel neutre de baryum, peu soluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'acide éthylphosphorique; la solution concentrée à une

douce chaleur laisse déposer par refroidissement des paillettes nacrées, inaltérables à l'air.

» Séché dans l'air sec, le sel a pour composition $(PO^4C^2H^5H)^2Ba + H^2O$.

» *Sel acide de strontium.* — Paillettes solubles dans l'eau.

» *Sel acide de calcium* $(PO^4C^2H^5H)^2Ca$. — Petits cristaux très solubles dans l'eau, mais plus difficilement que le sel de baryum.

» Tous ces sels, chauffés vers 300°, perdent de l'alcool et laissent un résidu de pyrophosphate.

» Leurs solutions sont stables, une ébullition prolongée ne les altère pas.

» Le sel acide de calcium ne présente pas trace d'une décomposition partielle par l'eau en acide libre et sel neutre insoluble, comme cela a lieu pour le phosphate correspondant. Il est complètement soluble et donne une solution neutre au méthylorange, qui reste neutre, même à l'ébullition, sans donner aucun dépôt.

» En résumé, l'acide monoéthylphosphorique présente deux fonctions acides nettement distinctes et donne deux séries de sels définis, correspondant aux formules $PO^4C^2H^5MH$ et $PO^4C^2H^5M^2$. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du trioxyméthylène sur les alcools en présence du perchlorure de fer et sur les nouveaux dérivés méthyléniques qui en résultent.* Note de MM. **A. Trillat** et **R. Cambier**, présentée par M. Schützenberger.

« La plupart des homologues supérieurs du méthylal n'ont pas encore été préparés. A part le méthylal et le dérivé éthylique, à peine signalés, la littérature chimique est muette sur les termes supérieurs. Il en est de même pour les dérivés des alcools non saturés de la série grasse et pour les alcools polyvalents. Notre méthode permet d'obtenir sans difficulté et avec de très bons rendements ces différents dérivés. Elle consiste à faire réagir le trioxyméthylène sur l'alcool, en présence d'une faible quantité de perchlorure de fer. La réaction a lieu d'après la formule générale

$$(CH^2O)^3 + 6ROH = 3.CH^2(OR)^2 + 3H^2O.$$

» On chauffe le mélange de trioxyméthylène et d'alcool en proportion équimoléculaire avec une quantité de perchlorure de fer anhydre variant de 1 à 4 pour 100. La durée de chauffage varie de deux à dix heures. On

isole le produit, soit par simple distillation, soit par un lavage à l'eau qui dissout l'excès d'alcool, toujours plus soluble que son dérivé méthylénique. Ces dérivés sont des liquides incolores, doués d'une odeur très agréable, bouillant sans décomposition; les termes supérieurs sont insolubles dans l'eau avec laquelle il donnent des hydrates. Ils dissolvent l'iode et le soufre à partir du dérivé propylique. L'acide nitrique les oxyde violemment; le chlore et le brome réagissent vivement sur eux. L'acide sulfurique les dédouble en régénérant le trioxyméthylène. On peut caractériser cette classe de composés par la combinaison colorée qu'ils fournissent avec la diméthylaniline en présence d'un acide et d'un oxydant. Les conditions dans lesquelles a lieu cette réaction générale ont déjà été indiquées par l'un de nous.

» Pour généraliser notre méthode nous l'avons étudiée : 1° sur les alcools saturés de la série grasse; 2° sur les alcools non saturés; 3° sur les alcools plurivalents.

I. — Dérivés des alcools saturés de la série grasse.

» *Éther diméthylique du méthylène* (*méthylal*) *:* $CH^2(OCH^3)^2$. — Le méthylal a déjà été obtenu par oxydation de l'alcool méthylique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique; nous ne décrirons donc pas ses propriétés. Pour l'obtenir par notre méthode, on chauffe pendant dix heures l'alcool méthylique avec la quantité théorique de trioxyméthylène et 3 pour 100 de perchlorure de fer solide; on distille et l'on rectifie. La portion comprise entre 42° et 43° est constituée par du méthylal pur.

» *Éther diéthylique :* $CH^2(OC^2H^5)^2 + H^2O$. — On l'obtient en grande abondance en chauffant pendant six heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, l'alcool éthylique et le trioxyméthylène, dans la proportion de 6 molécules d'alcool pour 1 de trioxyméthylène et 4 pour 100 de perchorure de fer. Pour isoler l'éther, on distille jusqu'à 78°, on rectifie en recueillant à part la portion 74-75. D'après les résultats de l'analyse, l'éther diéthylique contient 1 molécule d'eau. L'éthylal est un liquide incolore, son odeur rappelle celle du rhum. Il bout à 74°-75° ($H = 757^{mm}$). Sa densité à 16° est de 0,8338. Il est soluble dans 15 parties d'eau à 20°.

» *Éther dipropylique normal :* $CH^2(OC^3H^7)^2$. — On chauffe à feu nu l'alcool propylique et le trioxyméthylène avec 2 pour 100 de perchlorure de fer dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après huit heures de chauffage, on verse le produit de la réaction dans l'eau qui disssout l'excès d'alcool; on décante et l'on distille. Cet éther bout à 136°, c'est un liquide incolore, à odeur d'ananas; sa densité à 14° est égale à 0,8319.

» Chauffé avec de l'eau, il s'y combine en donnant un *hydrate*

$$CH^2(OC^3H^7)^2 + H^2O,$$

bouillant à 90° et possédant une densité égale à 0,8661 à 14°.

» *Éther diisopropylique* : $CH^2(OC^3H^7) + H^2O$. — On l'obtient comme le précédent; c'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée agréable, il bout à 79°-80°. Densité à 14° = 0,8362. Il est très peu soluble dans l'eau. L'acide sulfurique concentré le dédouble en régénérant le trioxyméthylène; il dissout l'iode et le soufre.

» *Éther diisobutylique* : $CH^2(OC^4H^9)^2$. — Obtenu, comme les précédents, au moyen de l'alcool isobutylique et 2 pour 100 de perchlorure de fer. Liquide incolore, bouillant à 164°. Densité à 14° = 0,8302. Insoluble dans 1000 parties d'eau. Il dissout l'iode et le soufre. Chauffé avec de l'eau, il fournit un *hydrate* $CH^2(OC^4H^9)^2 + H^2O$, bouillant à 96°. Densité à 14° = 0,8491.

» *Éther diisoamylique* : $CH^2(OC^5H^{11})$. — Liquide incolore à odeur de fruits, bouillant à 206° (H = 757). Sa densité est 0,8391 à 14°. Son hydrate $CH^2(OC^5H^{11})^2 + H^2O$ bout vers 98°. L'éther diisoamylique est insoluble dans 2000 parties d'eau à 20°; il est soluble dans l'alcool et l'éther. Il réagit vivement sur les acides sulfurique et nitrique, ainsi que sur le brome. Il dissout abondamment le soufre.

» *Éther dihexylique* : $CH^2(OC^6H^{13})^2$. — Liquide incolore, obtenu comme les précédents et possédant les mêmes propriétés. Son hydrate bout à 174°-175°; sa densité à 15° est de 0,8223.

» *Éther dicaprylique* : $CH^2(OC^8H^{17})^2$. — Liquide incolore, bouillant à 289°, presque sans odeur; sa densité à 15° est de 0,8477.

II. — DÉRIVÉS DES ALCOOLS NON SATURÉS.

» *Éther diallylique* : $CH^2(O.CH^2 - CH = CH^2)^2$. — S'obtient très facilement en chauffant pendant quatre heures le mélange d'alcool allylique et de trioxyméthylène avec 2 pour 100 de chlorure ferrique. Liquide incolore d'odeur âcre, bouillant à 138°-139°. Sa densité est de 0,8948 à 14°. Il forme aussi un hydrate.

III. — DÉRIVÉS DES ALCOOLS PLURIVALENTS.

Dérivé méthylénique du glycol : $CH^2(O.CH^2 - CH^2OH)^2$. — On chauffe au bain-marie un mélange de glycol et de trioxyméthylène en proportion équimoléculaire et 2 pour 100 de chlorure ferrique, il se produit bientôt une ébullition; la réaction est terminée au bout de trois heures. On distille en recueillant ce qui passe entre 70° et 80°. Liquide incolore, d'odeur poivrée rappelant un peu celle du méthylal; il bout à 74°-75°, sa densité est égale à 1,0534, à 25°. Il est légèrement soluble dans l'eau, l'acide sulfurique le décompose. Avec la diméthylaniline, il donne la réaction du benzhydrol. Les analyses de ce produit et la détermination de sa densité de vapeur s'accordent avec la formule indiquée.

» *Dérivé méthylénique du propylglycol* : $CH^2(O - C^3H^6OH)^2$. — Même mode de préparation que pour le dérivé du glycol, il bout à 90°. C'est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur éthérée agréable. Avec les réactifs, il se comporte comme son homologue inférieur.

» En résumé, cette méthode fournit un moyen facile pour préparer les

dérivés méthyléniques des alcools, saturés ou non. Nous nous proposons de l'étendre à la série des mercaptans ([1]). »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de l'action du chlore sur l'alcool isobutylique* ([2]). Note de M. **A. Brochet**, présentée par M. P. Schützenberger.

« I. La première action du chlore sec sur l'alcool isobutylique sec est de donner par substitution de l'acide chlorhydrique, lequel fournit de l'eau par condensation des produits en présence. Dès les premiers instants le milieu initial est donc changé; l'eau et l'acide chlorhydrique agissent simultanément avec le chlore pour oxyder et condenser les molécules d'alcool. Il s'agit donc, dans la mesure du possible, de limiter les actions secondaires.

» II. Je me bornerai à étudier dans cette Note l'action du chlore à froid sur l'isobutol; dans ce cas l'action ultérieure de l'eau et de l'alcool en excès sera éliminée, ces deux composés n'agissant que vers 100°, comme on le verra dans la suite.

» L'attaque est excessivement énergique et le gaz immédiatement absorbé quelle que soit la vitesse du courant; l'échauffement est considérable, aussi est-il nécessaire de refroidir. Au bout d'un certain temps le liquide se trouble, puis se sépare en deux couches; à la partie supérieure se trouve une substance oléagineuse, formée d'un mélange d'eau, d'alcool inattaqué et d'un peu d'aldéhyde chlorisobutyrique-α; le tout saturé d'acide chlorhydrique. La couche inférieure, plus mobile, limpide, est formée d'un produit ne renfermant, à part un peu de gaz chlorhydrique, aucun des éléments de la couche supérieure. Ce composé, convenablement rectifié, distille entre 190° et 195°. L'analyse et les propriétés de ce corps établissent que c'est l'oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique répondant à la formule

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CCl.CHCl.O.CH^2.CH.<\!\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}.$$

» *Analyse* : C... 48,9 H... 8,1 Cl... 35,0

([1]) Travail du laboratoire de M. Schützenberger.

([2]) En 1885, M. Bocquillon a publié dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* une étude sommaire de cette question qu'il n'a pas examinée ultérieurement d'une façon plus complète.

» Le mécanisme de la formation de ce corps s'explique aisément en admettant une réaction analogue à celle indiquée par Wurtz et Frappoli. Il se forme, dès le début de la réaction de l'aldéhyde isobutyrique-α chlorée $(CH^3)^2 : CCl.COH$, dont j'ai établi la constitution, et de l'acide chlorhydrique; celui-ci, lorsqu'il atteint une certaine concentration, réagit sur le mélange d'aldéhyde et d'alcool non transformé :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CCl.CH{:}O + OH.CH^2.CH\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CCl.CHCl.O.CH\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} + H^2O.$$

» Cet oxyde d'isobutyle chloré est un liquide très mobile, réfringent, bouillant à 192°,5 sous la pression 760 et à 83° sous la pression de 15^{mm}.

Densité : D_4^{15}.............. 1,031 Indice de réfraction : n_{19}... 1,437

C'est un corps possédant une odeur éthérée très agréable lorsqu'il vient d'être fraîchement distillé dans le vide; mais il ne tarde pas à émettre l'odeur d'acide chlorhydrique par le fait d'une légère décomposition sous l'influence de l'humidité.

» L'eau n'a qu'une action excessivement lente à froid sur ce liquide, mais vers 100° elle le décompose avec dégagement de torrents d'acide chlorhydrique et le produit se trouve scindé en aldéhyde chlorisobutyrique-α et en un composé distillant à 215°-220°, lequel répond par son analyse et ses propriétés à l'isobutyral diisobutylique monochloré

$$(CH^3)^2 : CCl.CH : (OC^4H^9)^2.$$

» *Analyse :* C..... 60,7 H..... 10,7 Cl..... 15,1

» Les alcalis, la chaux, la baryte provoquent également cette décomposition. L'éther est assez instable en présence de ces réactifs pour que, si l'on en met une certaine quantité à leur surface, la réaction se produise d'elle-même au bout d'un certain temps; l'attaque commence en un point, se propage rapidement dans la masse et la majeure partie de l'acide chlorhydrique se dégage quels que soient l'excès et la concentration de l'alcali.

» Les alcools et notamment l'isobutol, à l'ébullition; l'éthylate et l'isobutylate de sodium à froid, donnent lieu à une réaction analogue; il se forme de l'isobutyral chloré et il y a dégagement, dans le premier cas, d'acide chlorhydrique, et précipitation dans le second de chlorure de sodium.

$$(CH^3)^2 : CCl.CHCl.O.C^4H^9 + OHC^4H^9 = (CH^3)^2 : CCl.CH : (OC^4H^9)^2 + HCl.$$

» III. L'isobutyral chloré, qui se forme dans les réactions précédentes, est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 218°.

Densité : D^{15}_{4}.............. 0,9355 Indice de réfraction : n_{17}... 1,426

» La constitution de ce corps a été établie par l'action de l'anhydride acétique et celle de l'uréthane.

» 1° *Action de l'anhydride acétique.* — Les deux corps miscibles à froid ne réagissent qu'en tube scellé; il se forme de l'aldéhyde chlorisobutyrique-α et de l'acétate d'isobutyle, faciles à séparer par l'action du bisulfite de sodium qui se combine à l'aldéhyde et détruit l'excès d'anhydride sans altérer l'éther formé, lequel bout à 115°-116° et présente toutes les propriétés de l'acétate d'isobutyle

$$(CH^3)^2:CCl.CH:(OC^4H^9)^2 + (CH^3.CO)^2O$$
$$= (CH^3)^2:CCl.COH + (CH^3.CO\,OC^4H^9)^2.$$

» 2° *Action de l'uréthane.* — Les acétals se combinent aux uréthanes en donnant les mêmes produits de condensation que les aldéhydes; m'appuyant sur ce fait, j'ai pu établir d'une autre façon la constitution de l'isobutyral chloré. En saturant de gaz chlorhydrique une solution de carbamate d'éthyle dans ce composé et précipitant par l'eau, j'ai obtenu du chlorisobutylidène-uréthane $(CH^3)^2:CCl.CH:(AzH.CO\,OC^2H^5)^2$ fondant à 122°, identique avec celui que j'ai préparé par action directe de l'aldéhyde.

» IV. Pour confirmer par voie synthétique les résultats obtenus, j'ai saturé d'acide chlorhydrique un mélange d'alcool isobutylique et d'aldéhyde chlorée correspondante; le liquide s'est alors séparé en deux couches; l'inférieure bouillant à 190°-195°, décomposée par l'eau à l'ébullition, a régénéré la moitié de l'aldéhyde avec formation d'isobutyral chloré bouillant à 218° [1]. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur la matière pigmentaire rouge de* Pyrrhocoris apterus (*L.*). Note de M. C. **Phisalix**.

« La facilité avec laquelle on peut recueillir de grandes quantités de cet hémiptère m'a engagé à entreprendre des recherches dans le but d'isoler

---

[1] École de Physique et de Chimie industrielles. Laboratoire d'études et de recherches.

et de caractériser la substance colorante rouge de son tégument. Je donnerai seulement un résumé des principaux résultats auxquels je suis arrivé :

» Deux litres d'insectes récemment pris ont été séchés dans le vide. Après dessiccation, la masse a été traitée par le sulfure de carbone. Toute la matière grasse s'est dissoute et en même temps la matière colorante qui donne au liquide une teinte rouge groseille. L'alcool et le pétrole dissolvent une matière colorante jaunâtre. Ces solutions colorées présentent un spectre d'absorption voisin de celui de la *carotine*, et le résidu de leur évaporation prend, par l'acide sulfurique concentré, une coloration bleu-verdâtre qui rend plus étroite l'analogie avec la carotine, celle-ci donnant, avec les mêmes réactifs, une coloration bleu-indigo. Cette matière colorante est insoluble dans l'eau.

» Inoculée à des cobayes et à des souris, elle n'a provoqué aucun trouble appréciable.

» En résumé, c'est une substance très voisine de la carotine, sans action physiologique. »

ZOOLOGIE. — *Sur les relations de la corde dorsale et de l'hypophyse chez les Oiseaux*. Note de M. G. **Saint-Remy**, présentée par M. H. de Lacaze-Duthiers.

« Les observations [1] sur les rapports de l'extrémité antérieure de la corde dorsale chez les Oiseaux sont peu précises. Dursy croyait que l'extrémité de la corde produisait une partie de l'hypophyse; Romiti a vu cet organe relié à l'hypophyse par un cordon solide de peu de durée qu'il considère comme une formation ectodermique, issue de la poche hypophysaire. Pour Kann la corde arrive jusqu'à la paroi de l'hypophyse, mais ne s'unit pas à elle. Enfin Bawden a trouvé l'extrémité de la corde reliée à l'hypophyse par un cordon connectif rudimentaire. Ces divergences proviennent de ce que l'extrémité antérieure de la corde entrant de bonne heure en régression, les phénomènes qu'elle présente, sont rapides et irréguliers, et ne correspondent pas exactement à des époques et à des stades déterminés du développement des autres organes.

---

[1] Ces recherches ont été faites au laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Nancy, dirigé par M. le professeur Friant.

» Nous avons étudié des embryons de Poulet et de Canard. Aux plus jeunes stades (vers le milieu du deuxième jour chez le Poulet), la corde, presque droite, ne présente pas à proprement parler de branche secondaire ou descendante : elle se perd dans une masse cellulaire d'origine endodermique encore adhérente à l'épithélium du cul-de-sac pharyngien et qui se soude à l'épithélium ectodermique voisin. Cette masse mésodermique est la continuation, à l'extrémité du pharynx, de celle qui a produit la corde. Un peu plus tard, par suite de la flexion céphalique, la corde s'incurve, ce qui forme une branche descendante; en même temps la poche hypophysaire qui commence à s'invaginer se glisse entre le cerveau et le cul-de-sac pharyngien et comprime la masse cellulaire qui donne du tissu conjonctif et dont une faible partie se spécialise en formant l'extrémité de la branche descendante de la corde. Cette extrémité, qui se trouvait d'abord au niveau de l'insertion de la membrane pharyngienne, s'accole ensuite à l'hypophyse même par suite du développement de celle-ci, d'abord au fond de l'invagination, puis un peu au-dessous sur le bord inféro-postérieur.

» A la fin du troisième jour, la branche descendante entre en voie de destruction; elle prend l'aspect d'un cordon grêle dont les éléments lâchement unis offrent des caractères intermédiaires entre ceux des cellules cordales et ceux des cellules conjonctives : en certains points, le cordon peut se modifier moins rapidement et l'on peut observer un ou deux îlots gardant leur aspect antérieur. Les éléments en se désagrégeant prennent l'aspect du tissu conjonctif ambiant, mais dessinent encore quelque temps le trajet de la branche descendante. La régression de la corde s'effectue jusqu'au niveau du coude, où l'on voit un amas de cellules en transformation quand il ne reste plus de traces du cordon. La branche principale reste donc seule, un peu flexueuse à son extrémité, et la corde se trouve sensiblement raccourcie, mais l'invagination hypophysaire en se développant ne tarde pas à se rapprocher d'elle; lorsque la masse glandulaire de l'hypophyse se constitue, elle arrive à buter contre son extrémité dont elle n'est séparée que par une mince couche de tissu conjonctif.

» En résumé, chez les Oiseaux, la corde dorsale est soudée directement à l'hypophyse pendant un certain temps : cette union se produit secondairement par suite de l'accroissement de l'invagination hypophysaire.

» L'opinion de Romiti, que la corde tire à elle cette invagination, est absolument erronée. Le cordon observé par Romiti et Bawden entre l'extrémité de la corde différenciée et l'hypophyse n'est autre chose que l'ex-

trémité de la corde en voie de régression. Cette destruction s'opère par la transformation des éléments en cellules conjonctives embryonnaires qui se perdent dans le tissu conjonctif ambiant et concourent à son accroissement, fait intéressant que nous avons observé avec plus de netteté encore chez les embryons de Mammifères. »

ZOOLOGIE. — *Sur une nouvelle grégarine de la famille des Dactylophorides, parasite des Géophiles.* Note de M. **Louis Léger**.

« La famille des *Dactylophorides* réunit un certain nombre de grégarines parasites des Myriapodes, qui sont reliées par des affinités indiscutables. Tous les individus ont le même aspect général; l'enkystement et la sporulation en deux hémisphères distincts, l'un fertile, l'autre stérile, la déhiscence du kyste en deux valves par pseudo-kyste latéral, sont des caractères communs aux *Dactylophorides;* de plus, les spores cylindriques à double paroi sont absolument propres à cette famille; enfin, toutes les *Dactylophorides* connues actuellement ont été rencontrées exclusivement dans le tube digestif des Myriapodes *Chilopodes;* l'intestin des *Chilognathes* renfermant des grégarines tout à fait différentes.

» Les quatre genres connus jusqu'ici, qui constituent la famille des *Dactylophorides,* ont été rencontrés chez les Scolopendrides (*Dactylophora, Pterocephalus*), chez les Lithobiides (*Echinocephalus*) et chez les Scutigérides (*Trichorhyncus*). Seul, dans l'ordre des Chilopodes, le groupe des Géophilides n'avait pas jusqu'à présent fourni de sporozoaires et malgré mes nombreuses recherches dans le centre et l'ouest de la France, les Géophiles paraissaient bien jouir d'une certaine immunité vis-à-vis de ces parasites.

» L'examen de plusieurs Géophiles présentant tous les caractères du *Geophilus Gabrielis* (*Himantarium* Koch.), recueillis dans les montagnes de l'Esterel et de la Sainte-Baume en Provence, vient de me montrer qu'il n'en était pas ainsi et que chez les Géophilides comme chez les autres Chilopodes, il existe une espèce particulière de grégarines présentant d'ailleurs tous les caractères des *Dactylophorides*.

» Cette grégarine qui se rencontre dans toute la longueur du tube digestif du Géophile, mais surtout dans les deux tiers postérieurs, est facilement visible à l'œil nu, car elle atteint une longueur de $0^{mm},5$ et se détache en blanc mat sur le fond grisâtre du contenu intestinal.

» Les sporadins ont la forme d'une massue, renflée au pôle proximal et

effilée en pointe aiguë à l'extrémité opposée ou pôle distal. Ils ne présentent pas de septum; tout au plus si chez quelques individus, un petit amas de granulations plus fines et jaunâtres situé au pôle proximal et séparé du reste de l'entocyte par une zone plus claire, peut être considéré comme le rudiment d'un protomérite.

» La grégarine est donc, au point de vue évolutif, une *dicystidée* vraie, c'est-à-dire n'ayant jamais plus de deux segments ; un appareil de fixation caduc et un segment unique persistants (*pseudo-monocystis*) représentant à la fois le protomérite et le deutomérite des *tricystidées*. Elle se rapproche en cela des grégarines intestinales des vers marins ([1]).

» L'appareil de fixation ou épimérite s'écarte notablement, par sa conformation, du type ordinaire si irrégulier des autres *Dactylophorides*. Il est constitué dans cette espèce par un bouton assez gros, clair, subsphérique, duquel partent en rayonnant une quinzaine de prolongements hyalins renflés en massue à leur extrémité libre et venant se rattacher au bouton central par une tige plus étroite. Ces appendices sont inclinés vers le corps de la grégarine, de sorte que l'ensemble de l'épimérite représente assez bien une ombrelle qui serait ainsi fixée au pôle proximal.

» Chez les individus très jeunes, les prolongements digitiformes sont simplement représentés par de petites sphères hyalines disposées en une couronne qui entoure le bouton central alors très gros.

» A l'état vieux, au contraire, et lorsque la grégarine va passer à la phase de sporadin en abandonnant son épimérite, celui-ci est déjà flétri, le bouton central est ratatiné et les prolongements digitiformes recroquevillés en tous sens s'appliquent directement sur le sommet de la grégarine comme les tentacules d'un polype.

» L'épimérite est relié au corps de la grégarine par un col court dont la base se confond avec le pôle proximal du segment persistant qui se déprime ordinairement en capsule tout autour de la surface d'insertion du col.

» L'épicyte est mince et finement strié longitudinalement. Le sarcocyte, épais au pôle proximal, diminue d'épaisseur vers la partie moyenne du segment pour augmenter ensuite à l'extrémité distale.

» L'entocyte est bondé de grosses granulations graisseuses et renferme un noyau ovoïde se colorant bien par l'action prolongée du picrocarmin. Le nucléole est de forme très variable; dans les états jeunes il est entier,

---

([1]) L. Léger, *L'évolution des Grégarines intestinales des vers marins* (*Comptes rendus*, 30 juin 1893).

sphéroïde; plus tard il se déroule en un ruban qui ne tarde pas à se segmenter et même à s'émietter, formant une masse irrégulièrement divisée, parfois pulvérulente, qui se colore plus fortement au centre du nucléus.

» En gardant pendant quelque temps les Géophiles en captivité, j'ai réussi à recueillir de nombreux kystes de cette grégarine. Ces kystes sont sphériques, de 200^{μ} à 250^{μ} de diamètre, d'un blanc mat et entourés d'une épaisse zone mucilagineuse destinée, comme je l'ai montré pour la *clepsidrine* des Acridiens, à emmagasiner l'humidité nécessaire à leur maturation.

» Placé dans un milieu convenablement humide et aseptique, le kyste montre bientôt les premiers phénomènes de la sporulation. Au bout de quatre à cinq jours, il est déjà partagé en deux hémisphères : l'un fertile, coloré en brun et montrant déjà les sporoblastes, l'autre stérile, resté blanc et renfermant des granulations destinées à former le pseudo-kyste latéral au moyen duquel s'effectuera la déhiscence du sporocyste à sa maturité. Une mince bande noire équatoriale marquant la future ligne de déhiscence, sépare les deux hémisphères.

» Au bout d'une quinzaine de jours, les spores sont mûres. Le kyste se sépare en deux valves au niveau de la bande équatoriale et les spores sont mises en liberté par un mécanisme assez compliqué.

» Les spores ont la même forme que celles des autres *Dactylophorides;* elles sont cylindriques, arrondies aux extrémités et mesurant 16^{μ} environ de longueur sur 6^{μ} de largeur. Elles ont une double paroi : l'épispore mince et fragile intimement appliquée sur l'endospore plus épaisse, résistante et présentant, à l'un des pôles seulement, un petit bouton hyalin fortement réfringent. A leur intérieur, les corpuscules falciformes se voient admirablement disposés autour du nucleus de reliquat.

» Par sa forme, le mode de sporulation et de déhiscence de ses kystes, par ses spores, cette grégarine doit évidemment se placer dans la famille des *Dactylophorides*, à côté des autres grégarines de Chilopodes; mais, dans cette famille, les genres déjà connus possèdent tous à la phase de sporadin deux segments distincts, un proto et un deutomérite, tandis que celle-ci, à cette même phase, ne comprend jamais qu'un seul segment; de plus, la structure assez régulière de son épimérite l'éloigne encore notablement de tous les autres genres de *Dactylophorides*.

» J'ai cru devoir en faire un genre nouveau qui vient ainsi compléter cette famille et je l'ai appelée *Rhopalonia Geophili*.

» La famille des *Dactylophorides* comprendra donc maintenant cinq

genres correspondant à chacun des types de Chilopodes. Ces genres diffèrent seulement pendant leur phase de parasite proprement dit (phase de céphalin et de sporadin) s'effectuant à l'intérieur de l'hôte et pour laquelle l'appareil de fixation et les segments se sont diversement modifiés selon les milieux où ils devaient se développer; au contraire, dans leur phase libre (kyste, sporulation, spores) s'effectuant dans le milieu extérieur et échappant ainsi à l'influence modificatrice de l'hôte, ils présentent une remarquable uniformité qui fait des *Dactylophorides* une famille naturelle des plus homogènes. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une Ustilaginée parasite de la Betterave* (Entyloma leproideum). Note de M. **L. Trabut**, présentée par M. Duchartre.

« Depuis un mois les Betteraves d'un champ d'expériences de l'École d'Agriculture de Rouiba présentent, au niveau de l'emplacement des premières feuilles cueillies, des nodosités d'un volume considérable, atteignant la grosseur du poing. Certaines betteraves portent une rangée complète de ces nodosités dont le poids total peut égaler le tiers du poids de la racine.

» Si l'on coupe un de ces tubercules noueux cancroïdes, on observe un parenchyme aqueux parcouru par des traînées vasculaires; le parenchyme est piqueté de nombreux points bruns que l'on reconnaît de suite pour des amas de spores en les examinant à la loupe.

» Au microscope ces spores très grosses (35μ) se montrent groupées dans des alvéoles au milieu du tissu conjonctif; elles sont arrondies, fortement cortiquées.

» Cette Ustilaginée ne me paraît pas s'éloigner beaucoup des *Entyloma*; cependant une étude plus approfondie est nécessaire pour fixer définitivement la diagnose de cette espèce, que je nomme provisoirement *Entyloma leproideum*.

» Les tubercules noueux comme ceux de la lèpre sont attachés par un pédoncule, et il est facile de constater que l'ensemble de la tumeur est formé aux dépens d'une feuille ou, dans d'autres cas, d'un bourgeon entier.

» Le mal que ce nouveau parasite de la Betterave peut occasionner est encore peu évident. Cette année l'*Entyloma* ne s'est développé que sur des betteraves ayant atteint toute leur croissance. Ces tumeurs doivent cependant puiser dans les réserves de la racine. Sont-elles comestibles? ou

peuvent-elles occasionner des accidents? Ces questions seront examinées ultérieurement.

» L'origine de ce nouveau parasite doit être recherchée chez les *Beta vulgaris* spontanés, très abondants partout en Algérie. Il est probable que l'*Entyloma* qui fait l'objet de cette Note vit sur la plante sauvage sans avoir attiré, jusqu'à ce jour, l'attention des mycologues. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une maladie de la Vigne causée par le* Botrytis cinerea. Note de M. **L. Ravaz**, présentée par M. Duchartre.

« Une maladie de la Vigne, inconnue jusqu'ici dans sa cause, s'est déclarée, ce printemps, avec quelque apparence de gravité dans les vignobles des Charentes et de la Gironde. Les altérations qu'elle détermine sur les feuilles sont couleur de rouille, à contour irrégulier et mal délimité, les bords nuancés de vert. Elles atteignent $0^m,04$ ou $0^m,05$ de diamètre, en moyenne $0^m,02$ ou $0^m,03$. Elles sont au nombre de une, deux, trois par feuille, et dans le dernier cas, qui est assez rare, elles entraînent la mort de la presque totalité du limbe. Quand elles se déclarent près du pétiole, elles déterminent la dessiccation de toutes les nervures et, conséquemment, la mort de la feuille.

» La maladie attaque également les tiges; je l'ai observée sur les rameaux de jeunes plants élevés en pépinière en plein champ. Il est aussi probable qu'elle est la cause d'une pourriture spéciale des pédoncules et des pédicelles des grappes de raisin que j'ai observée au printemps, dans plusieurs vignobles.

» Les altérations des feuilles présentent à première vue une assez grande analogie avec les altérations dues au *mildiou*. Les vignerons les confondent fréquemment avec ces dernières. Elles s'en distinguent facilement par l'absence des fructifications blanches du *Peronospora viticola* à l'envers de la feuille. Par contre, sur les deux faces, mais surtout en dessous, elles portent une moisissure grise qui est le *Botrytis cinerea*. Ce Champignon est abondant au centre de la tache; c'est là que ses fructifications sont le plus nombreuses; elles sont plus rares près des bords. Mais des coupes tangentielles intéressant à la fois des parties saines et des parties malades montrent dans les tissus, qui paraissent encore sains ou qui sont à peine altérés, la présence du mycélium du *Botrytis cinerea*.

» J'ai voulu m'assurer par des preuves directes du parasitisme de cette

plante. Des spores jeunes ont été répandues sur de jeunes plants de Vigne cultivés en serre, à la station viticole de Cognac, et maintenus à une température constante de 28°. L'infection a eu lieu à dix heures du matin; le soir rien d'apparent ne s'était encore produit; le lendemain matin, à huit heures, les feuilles infectées présentaient des lésions mesurant plus d'un centimètre de diamètre, en tout semblables à celles que j'ai observées dans les vignobles.

» Le développement du *Botrytis cinerea* est, comme on le voit, très rapide; mais il faut pour cela qu'il trouve réunies des conditions très favorables à son premier développement. Ses spores germent très facilement, dans l'eau de pluie, sur une plaque de verre. Je n'ai pu les faire développer sur les feuilles dans la même eau et à la même température. Par contre, dans un liquide nutritif approprié, leur germination nécessite moins de deux heures, et c'est en utilisant cette circonstance que j'ai pu communiquer si rapidement la maladie à des feuilles de Vigne.

» Ceci n'est pas d'ailleurs spécial au *Botrytis cinerea*. J'ai pu faire les mêmes remarques avec des *Phyllosticta* parasites, dont les spores, qui germent facilement sur une plaque de verre, se refusent à germer sur les feuilles des Vignes dont elles sont parasites, dans les mêmes conditions d'humidité et de chaleur. Peut-être faut-il en conclure que les feuilles et les organes herbacés portent ou sécrètent à leur surface des corps qui s'opposent non seulement à la pénétration, mais encore à la germination des spores de leurs parasites; et que ce n'est que dans des conditions toutes spéciales, ou qui suppriment aux organes herbacés leurs moyens de défense, ou qui constituent des milieux très favorables au premier développement de leurs parasites, que ceux-ci, et surtout ceux dont le parasitisme est peu accentué, peuvent attaquer les tissus vivants.

» Là est peut-être la raison de l'apparition intermittente en parasites sur des plantes vertes de certains Champignons qu'on est plus habitué à voir se développer en saprophytes. »

GÉOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Contribution à l'étude des géoclases conjuguées.* Note de M. **Stanislas Meunier.**

« La tendance si manifeste des géoclases ou cassures terrestres (failles, joints, etc.) à constituer, dans une même région, des faisceaux conjugués a été étudiée par un grand nombre de géologues et M. Daubrée l'a soumise à des expériences aujourd'hui classiques. Je la reproduis expéri-

mentalement par un dispositif qui paraît éminemment favorable à une étude complète et qui, inspiré par celui qu'avaient adopté Alphonse Favre et de Chancourtois, s'en distingue cependant d'une manière très nette.

» A l'exemple d'Alphonse Favre, j'imite la contraction spontanée du noyau fluide du globe terrestre par le retour à sa dimension primitive d'une bande de caoutchouc étirée et, comme de Chancourtois, je représente les masses rocheuses non contractiles par une couche mince de stéarine.

» L'emploi du ballon sphérique de ce dernier géologue empêche toute comparaison légitime avec le phénomène naturel à cause de l'immense épaisseur de la couche d'acide gras relativement à son rayon de courbure. Sur une surface plane, au contraire, l'analogie peut être continuée et les effets obtenus ne sont pas évidemment d'un autre ordre que les phénomènes à expliquer.

» Sur une bande de caoutchouc de 2^{mm} d'épaisseur, étirée de façon que sa longueur devienne 1,75 de ce qu'elle était d'abord, on dépose une couche de stéarine fondue et très chaude de 1^{mm} environ d'épaisseur; après solidification de celle-ci, on permet au caoutchouc de se retirer et l'on voit bientôt se dessiner des cassures dans des directions parfaitement déterminées. Quand la longueur de la bande est devenue 1,25 de ce qu'elle était avant toute extension, la stéarine est réduite en petits polyèdres pseudo-réguliers tout à fait comparables à ceux qui constituent tant de couches terrestres. Ils sont infiniment plus uniformes dans leurs dimensions comme dans leurs contours que ceux auxquels on arrive par les expériences de torsion.

» Les forces qui déterminent ces réseaux de fissures sont de deux ordres principaux tout à fait antagonistes; la contraction du caoutchouc dans le sens de la longueur de la bande et sa dilatation dans le sens de sa largeur: on les retrouve mais moins caractérisées dans les blocs faiblement plastiques soumis à l'action de la presse hydraulique. La contraction donne deux systèmes de cassures; la dilatation en produit un troisième; je poursuis leur étude à l'aide d'un appareil particulier. »

ÉCONOMIE RURALE. — *Variations de la période latente de coagulation du lait présuré*. Note de C. PAGÈS, présentée par M. Aimé Girard.

« Nous appelons *période latente de coagulation* du lait présuré, le temps qui s'écoule depuis la mise en présure jusqu'à la prise en masse du liquide. Dans des conditions normales, en dehors, par conséquent, de toute falsifi-

cation, cette période varie notablement; chez une même espèce, les causes de ces variations peuvent être rapportées à l'animal, aux conditions hygiéniques et alimentaires dans lesquelles il vit, ou aux modifications subies par le lait lui-même depuis la traite.

» 1° Causes tenant a l'animal. — *a. Age.* — Le lait d'une jeune femelle coagule plus vite que celui d'une femelle adulte, et *a fortiori* que celui d'une femelle vieille; chez une chevrette d'un an et une chèvre de cinq ans, par exemple, la durée de la période latente de coagulation peut varier dans le rapport de 1 à 3.

» *b. Age de la sécrétion mammaire.* — Le jeune lait coagule plus vite que le vieux lait; dans une détermination faite sur deux vaches flamandes, dont l'une avait mis bas depuis un mois et l'autre depuis un an, les temps de coagulation étaient dans le rapport de 8 à 10; dans une autre détermination faite sur deux vaches hollandaises, dont l'une avait mis bas depuis deux mois et l'autre depuis trois ans, le rapport était de 5 à 8.

» C'est un fait remarquable, d'ailleurs, que les différences dans la durée de la période latente s'exagèrent beaucoup lorsque les laits, jeunes ou vieux, sont portés à l'ébullition; le rapport des temps de coagulation devient alors facilement 1 à 6, 1 à 10 et plus.

» *c. Age du lait relativement à l'instant où il a été sécrété.* — Nous étudierons ailleurs les modifications complexes que subit le lait dans la mamelle; pour l'instant, nous ferons remarquer seulement que le lait récemment sécrété coagule plus vite que celui qui a séjourné longtemps dans la mamelle; de même, le lait de la fin de la traite coagule plus vite que celui du début.

» 2° Causes tenant a l'hygiène et a l'alimentation. — Ce sont, de beaucoup, les plus importantes. Il est des aliments comme les fourrages artificiels, la luzerne surtout (les regains plus encore que la première coupe), les betteraves, le son, etc., qui produisent un lait très sensible à l'action de la présure; il en est d'autres, comme la plupart des fourrages frutescents et arborescents, l'herbe et le foin de certaines prairies, etc., qui ont une action opposée. Entre les laits de deux vaches normandes de même âge et ayant vêlé à la même époque, dont l'une est nourrie, dans la Brie, de luzerne verte et de son, et dont l'autre, dans la Normandie, paît l'herbe fine des prairies naturelles, la différence des périodes latentes de coagulation est considérable. D'habiles fermiers normands, désireux de fabriquer dans leur pays le fromage dit *de Brie*, y ont transporté rapidement des présures de Brie qui avaient fait leurs preuves et les ont fait agir

dans des conditions aussi fav orables que possible, sans arriver à cailler le lait assez vite, à la température relativement basse qui est une des conditions essentielles de cette fabrication; telle présure qui, à Sucy, coagule facilement, dans la soirée, le lait de la deuxième traite demande tout une nuit pour cailler à Fontenermont (Manche) le lait de la même traite, si bien que ce liquide subit plus ou moins l'acidification spontanée avant la prise du fromage en une masse compacte : cette durée de la période latente de coagulation est la cause principale, mais non la seule, de l'impossibilité de transporter en Normandie l'industrie si lucrative du fromage de Brie.

» Chez la chèvre l'herbe des prairies de plaines et les légumineuses produisent un lait dont la coagulation est très rapide et très complète ; les branches d'arbres, au contraire, donnent souvent un lait qui caille très lentement et très incomplètement : c'est ainsi que, dans la Bigorre et le Béarn, les bergers sont obligés de mélanger le lait de leurs chèvres au lait de leurs brebis dont la coagulation est toujours très facile. Cette durée de la période latente de coagulation est la cause principale, mais non la seule, de la difficulté de transporter dans la partie occidentale de la région pyrénéenne l'industrie du fromage de chèvre.

» Dans l'une de mes expériences sur la matière minérale du lait, j'ai constaté que l'alimentation par les sommités fleuries et grainées du lierre d'Irlande engendrait, chez la chèvre, un lait absolument incoagulable. Je n'ai jamais rencontré un lait semblable chez la vache; cependant, le lait d'une vache lourdaise exclusivement nourrie de foin d'altitude m'a paru très peu sensible à l'action de la présure; ce lait était extrêmement gras.

» 3° Causes tenant au lait lui-même. — *a. Séjour in vitro.* — Chez la chèvre, il n'y a pas de différence bien sensible entre le lait sortant de la mamelle et celui qui a été exposé un certain temps à l'air libre; chez la vache, au contraire, la durée de la période latente de coagulation est très inégale; une présure qui coagule en cinq minutes une certaine quantité de lait rassis, reporté à la température normale, caille presque instantanément la même quantité de lait chaud au moment où il sort du pis; ici encore l'ébullition accentue les différences pour le lait de vache.

» *b.* L'*ébullition* n'agit pas sur le lait de chèvre; par contre elle retarde, empêche même si elle est assez prolongée, la coagulation du lait de vache (j'ai déjà étudié, en collaboration avec M. Arthus, le rôle du gaz carbonique dans la coagulation du lait, bouilli ou non).

» *c.* Quoique la *dilution* soit une falsification, j'en dirai un mot ici. Elle

n'agit pas sensiblement sur le lait de chèvre, mais elle retarde, empêche même si elle est assez prononcée, la coagulation du lait de vache; cependant le colostrum qui, suivant le jour, est peu ou pas sensible à l'action de la présure, caille habituellement après dilution; si l'on ne tenait compte que de l'action de ce ferment, on pourrait donc dire que la dilution bonifie le lait de la période colostrale. »

M. Foveau de Courmelles adresse une Note ayant pour titre : « De la comparabilité des courants d'induction employés en Électrothérapie ».

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures. M. B.